

**Darstellung und komplexchemisches Verhalten von
N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylestern**

Hans Georg Fick

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Darstellung und komplexchemisches Verhalten von
N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylestern

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Hans Georg Fick
aus
Landshut

1978



1. Berichterstatter: Prof.Dr.W.Beck

2. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 3. 11. 1978

DISSERTATIONS— UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Die vorliegende Arbeit wurde am Anorganisch-chemischen
Institut der Universität München unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. W. Beck durchgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Beck, danke ich für
wertvolle Anregungen, seinen freundschaftlichen Rat und
sein stetes Interesse an meiner Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
ALLGEMEINER TEIL	1
Einleitung	1
A. Darstellung und Charakterisierung von N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylestern	2
IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten	3
B. Metallkomplexe mit N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylestern	8
1. Carbonylkomplexe mit Chrom, Molybdän und Wolfram	8
1.1. Chelatkomplexe	9
a) Darstellung	9
b) IR-Spektren	9
c) ^1H -NMR-Spektren	12
d) ^{31}P -NMR-Daten	13
1.2. Einzähnige Komplexe	14
a) Darstellung	14
b) IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten	14
1.3. <u>1a</u> als Brückenligand	16
a) Darstellung	16
b) IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten	16
1.4. <u>1a</u> als Brücken- und Chelatligand	18
a) Darstellung	18
b) IR- und ^{31}P -NMR-Daten	18
2. Die Reaktion von <u>1a</u> mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	20
3. Planare Komplexe von Palladium(II) und Platin(II)	23
3.1. Darstellung	23

B.3.1.a)	aus den freien Liganden	23
b)	aus koordiniertem Chlordiphenylphosphin	23
3.2.	Charakterisierung	24
3.3.	Biologische Aktivität von <u>11a</u>	25
4.	Planare Komplexe von Rhodium(I)	26
4.1.	Darstellung	26
4.2.	Charakterisierung	27
4.3.	Versuche zur katalytischen Hydrierung mit <u>14d</u>	28
5.	Reaktionen von N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäure-methylestern mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}$ M=Mo,W	35
5.1.	Einführung	35
5.2.	Übersicht und Darstellung der Komplexe	36
5.3.	Stereochemische Betrachtung	39
5.4.	Struktur	42
5.5.	Spektroskopische Untersuchungen	44
5.5.1.	IR-Spektren	44
5.5.2.	^1H -NMR-Spektren	48
a)	Diastereomere	51
b)	Optische Induktion	54
c)	Untersuchungen an den getrennten diastereomeren	
	Komplexen $17\text{d}_{\text{R,L}}$ und $17\text{d}_{\text{S,L}}$	55
	1. Hochtemperaturversuche in $\text{d}^8\text{-Toluol}$	55
	2. Untersuchung des Gleichgewichts in CDCl_3 bei Raumtemperatur	56
d)	Epimerisierung	60
5.5.3.	^{31}P -NMR-Daten	61
5.5.4.	CD-Spektren	65
5.6.	Zum Reaktionsmechanismus	66

	Seite
C. Reaktionen am freien und koordinierten N,N-Bis(di- phenylphosphino)glycinmethylester(<u>1a</u>)	69
1. Spaltung der P-N-Bindung	69
2. Alkylierung am Methylenkohlenstoff	69
3. Reduktion des Esters zum Alkohol	70
4. Versuche zur Hydrolyse des Esters	71
EXPERIMENTELLER TEIL	73
I. Vorbemerkungen	73
1) Arbeitsmethodik	73
2) Physikalische Messungen	73
3) Ausgangsverbindungen	74
II. Darstellung der Titelliganden 1a - e	78
III. Darstellung der Komplexe 2 - 21	80
IV. Katalytische Versuche mit 14d	96
V. Reaktionen am freien und koordinierten 1a	96
1. Spaltung der P-N-Bindung	96
2. Alkylierung am Methylenkohlenstoff	97
3. Reduktion des Esters zum Alkohol	97
Im Text verwendete Abkürzungen	99
LITERATURVERZEICHNIS	103
ZUSAMMENFASSUNG	109

Einleitung

Übergangsmetallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden⁽¹⁾ sowie Verbindungen mit optisch aktiven Liganden als Katalysatoren für asymmetrische Synthesen⁽²⁾ sind in der letzten Zeit Gegenstand zahlreicher Arbeiten.

Die Modifizierung optisch aktiver Naturstoffe^(3,4) (α -Aminosäuren, Peptide, Zucker, Terpene, Alkaloide), z.B. durch Einführung von Phosphingruppen, mit dem Ziel, die Komplexbildungseigenschaften zu erhöhen, ist von besonderem Interesse.

Solche leicht zugänglichen optisch aktiven Phosphine können sowohl als Liganden für übergangsmetallkatalysierte Synthesen, wie auch als optisch aktive Hilfsstoffe zur Trennung von enantiomeren Metallkomplexen⁽⁵⁾ in Betracht gezogen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung von Bis(phosphino)aminen aus α -Aminosäuremethylestern, sowie über das komplexchemische Verhalten dieser neuen Liganden berichtet.

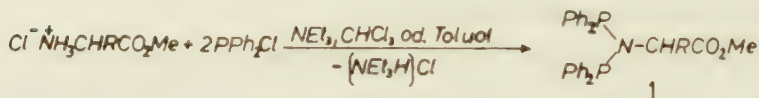
Die Komplexbildung von Bis(phosphino)aminen $(R'_2P)_2NR$ (R = Aryl, Alkyl; R' = Aryl, Alkyl und Fluor) wurde erst in wenigen Fällen untersucht⁽⁶⁻¹⁵⁾, wobei in letzter Zeit neben den Komplexbildungseigenschaften zunehmend die Stereochemie Interesse findet.

Die ersten N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäureester, sowie eine Reihe von Edelmetallkomplexen mit diesen Liganden wurden von P.W.Lednor in unserem Arbeitskreis erhalten⁽⁴⁾.

In der Literatur fand sich bisher nur ein einziges Beispiel eines Aminophosphins mit einem α -Aminosäurerest ($Me(RO)PNHCH_2CO_2Me$; R = Zuckerrest)⁽¹⁶⁾.

A. Darstellung und Charakterisierung von N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylestern

Die Umsetzung von Chlordiphenylphosphin mit α -Aminosäuremethylester-hydrochloriden in Gegenwart von Triethylamin liefert mit 50-70% Ausbeute die zweizähligen Aminophosphine 1 als farblose, gegen Luft und Feuchtigkeit stabile Kristalle. Die Ausbeute ist sehr stark abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und der Reaktionsdauer.



	R^*
1a	H
b	Me (L)
c	CH_2Ph (L)
d	iPr (L)
e	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$ (DL)

Die osmometrisch bestimmten Molmassen, sowie die C-, H- und N-Analysen stimmen sehr gut mit der Summenformel überein.

Die Kristalle schmelzen reproduzierbar in einem sehr engen Temperaturbereich. Die Drehwerte der Derivate 1b - d der optisch aktiven α -Aminosäuren L-Alanin, L-Phenylalanin und L-Valin sind in Tab. 4 aufgeführt.

*Zur besseren Übersichtlichkeit sind alle nachfolgenden Komplexe dieser Liganden so bezeichnet, daß ein Komplex neben einer Ziffer zusätzlich einen Buchstaben erhält, für den der Rest R maßgebend ist; z.B. alle Komplextypen mit dem Liganden 1a werden mit dem Buchstaben a gekennzeichnet.

IR, ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten

Die IR - Spektren (Tab.1; Abb.1) zeigen die typischen Absorptionen der beteiligten Strukturelemente, deren markanteste die Carbonylfunktion des Esters ist. Die νCO -Wellenzahl liegt für die Verbindungen 1a - e zwischen 1729cm^{-1} und 1753cm^{-1} , was einem für gesättigte Ester üblichen Bereich entspricht.

Der P-N-Absorption läßt sich jeweils eine starke Bande zwischen 809cm^{-1} und 839cm^{-1} zuordnen.

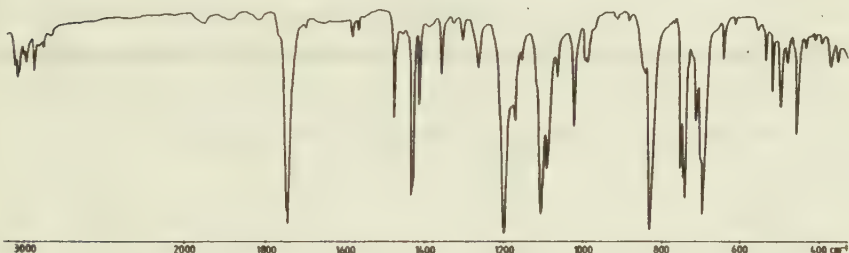


Abb.1 Das IR - Spektrum von 1a

Die neuen Aminophosphine 1a - e ergeben einfach zu interpretierende ^1H - NMR-Spektren (Tab.2).

In Verbindung 1a erscheint als Methylenprotonensignal ein Triplet mit der Intensität 1:2:1, welches durch die beiden chemisch äquivalenten Phosphoratome hervorgerufen wird (Abb.2).

Die beobachtete Phosphor-Wasserstoff-Kopplung von 11Hz liegt in der Größenordnung von PNCH-Kopplungskonstanten anderer Aminophosphine (5,17,18).

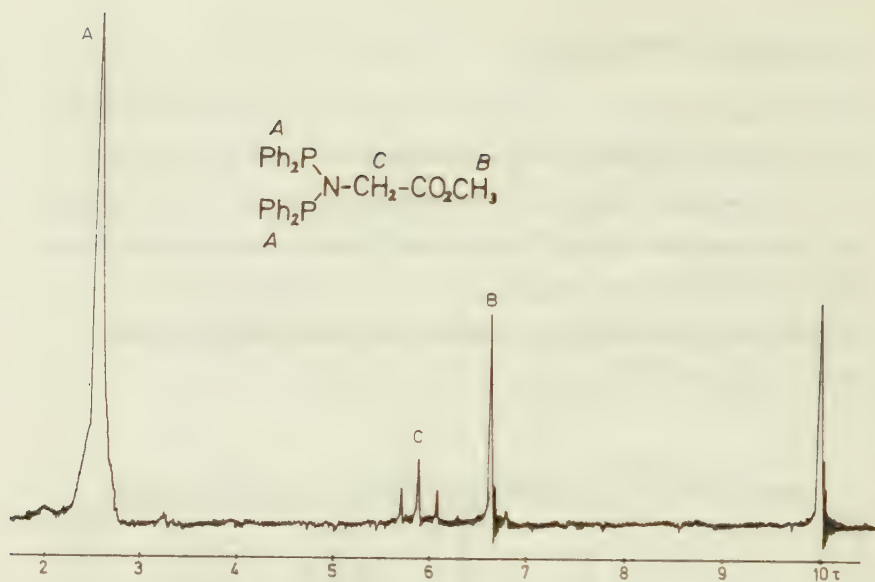


Abb.2 ^1H - NMR von 1a, 60MHz, in CDCl_3 , int. TMS-Standard

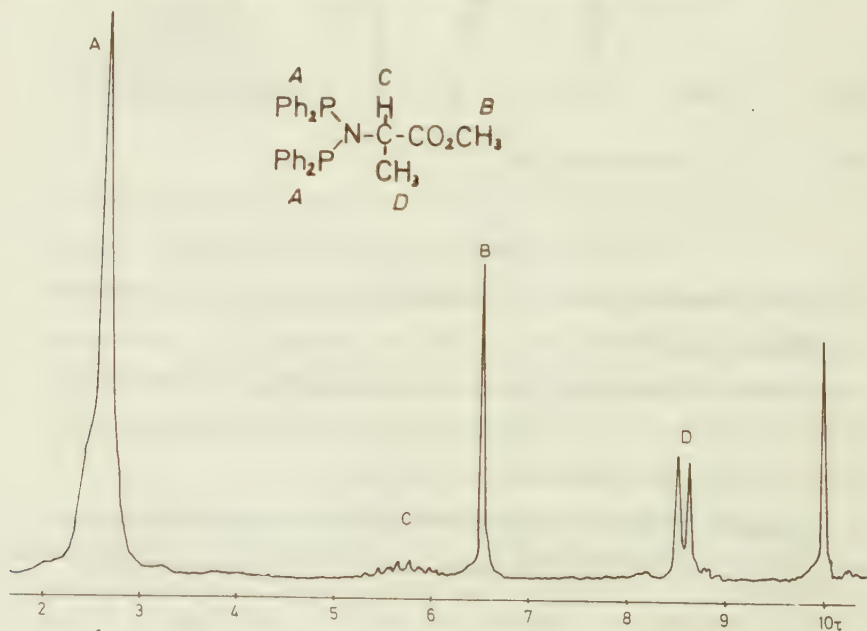


Abb.3 ^1H - NMR von 1b, 60MHz, in CDCl_3 , int. TMS-Standard

Das Aminophosphin 1b zeigt im 60MHz-Spektrum für das einzelne Proton(C) ein nicht aufgelöstes Multiplett (Abb.3). Da das Proton sowohl mit den beiden äquivalenten Phosphoratomen, sowie mit den benachbarten Methylprotonen koppelt, sollten sich maximal 12 Linien (drei Quartetts) ergeben. Die zugehörige Wasserstoff-Kopplungskonstante von 7Hz läßt sich dem Dublett des Methylprotonensignals(D) entnehmen.

Das 60MHz-Spektrum von 1c liefert für das einzelne Proton(NCH) ebenfalls wie bei 1b ein nicht aufgelöstes Multiplett(5.75T), das diesmal aber nur aus maximal neun Linien (drei Triplets) bestehen sollte.

Das Methylenprotonensignal spaltet erwartungsgemäß in ein Dublett auf.

Die Kopplungskonstante J_{HCH} beträgt 8Hz.

Das NMR-Spektrum(60MHz) von 1d gab zunächst einige Rätsel auf (Abb.4).

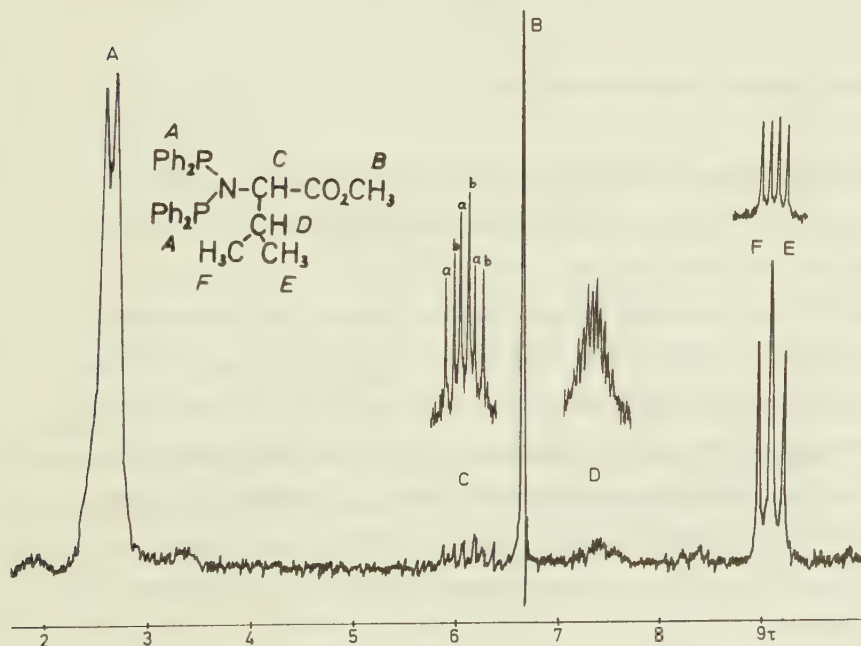


Abb.4 ^1H - NMR von 1d, 60MHz, in CDCl_3 , int. TMS-Standard,

Feinstruktur 100MHz

Ein Triplett bei 9.14 τ für die beiden Methylgruppen (E,F) mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1, war nur durch Überlagerung zweier Dubletts erklärbar. Das 100MHz - Spektrum beweist diese Vermutung; das Pseudo-Triplett löst sich in zwei scharfe Dubletts auf. Die beiden Methylgruppen (E,F) sind diastereotop, d.h. magnetisch nicht äquivalent⁽¹⁹⁾ (vergl. Abb.5).

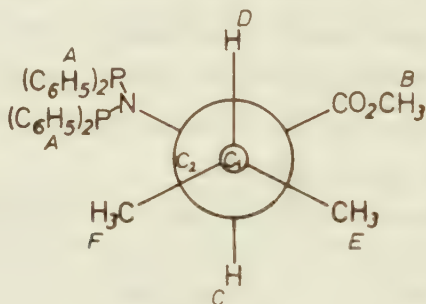


Abb.5 NEWMAN - Projektion von 1d

Die großen Gruppen $-N(PPh_2)_2$ und $-CO_2CH_3$ bewirken die ungewöhnlich große Aufspaltung von 8.4Hz zwischen den Signalen E und F. Das Proton C koppelt sowohl mit den beiden äquivalenten Phosphoratomen, als auch mit dem benachbarten Proton D. Die Folge ist ein Sechslinien-spektrum, das sich aus zwei Triplets zusammensetzt, wobei die Phosphor-Wasserstoff-Kopplungskonstante 11Hz und die von Wasserstoff zu Wasserstoff 6.5Hz beträgt. Das Signal von Proton D wird sowohl von Proton C, wie auch von den ungleichen Methylprotonen E und F aufgespalten. Da es wegen der ziemlich ähnlichen Kopplungskonstanten (6.5 und 7Hz) zu Überlagerungen kommt, ergibt sich ein kompliziertes Multiplett.

Das 60MHz-Spektrum von 1e erlaubt nur für die Phenyl- und Methylprotonen eine eindeutige Zuordnung. Das Singulett für die vom Schwefel besser abgeschirmten Protonen der SCH_3 -Gruppe liegt im Vergleich zur OCH_3 -Gruppe um 1.54ppm bei höherem Feld.

Die ^{31}P - Kernresonanzspektren der Verbindungen 1a - e weisen wie erwartet für die zwei äquivalenten Phosphoratome nur ein ^{31}P -Signal auf, das jeweils nach tiefem Feld (bezogen auf 85% H_3PO_4 als externer Standard) verschoben ist (Tab.3). Die chemische Verschiebung* liegt zwischen 55.5 und 66.1ppm.

Für das strukturanaloge Tetraphenyldiphosphazan $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{NH}$ tritt das ^{31}P -Signal bei 42.2ppm auf⁽²⁰⁾.

*Anmerkung: Nach neuesten Richtlinien bedeutet ein positiver Zahlenwert für die chem. Verschiebung eine Tieffeldverschiebung in Bezug auf den Standard.

B. Metallkomplexe mit N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäure-methylestern

1. Carbonylkomplexe mit Chrom, Molybdän und Wolfram

Unter geeigneten Bedingungen können die Aminophosphine 1a - e in Metallkomplexen als einzählige Liganden, als Chelat- und als Brückenliganden fungieren.



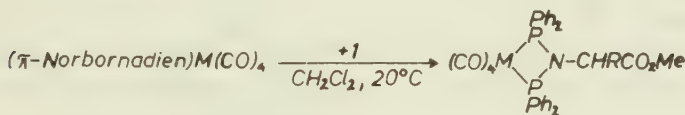
Die Titelliganden 1a - e sind am ehesten mit Bis(diphenylphosphino)-methan zu vergleichen. Von diesen wurde zunächst nur eine einzählige Ligandfunktion festgestellt^(21,22); später konnten Chelatkomplexe verschiedener Typen erhalten werden⁽²³⁻²⁵⁾, deren Vier-Ringe z.T. durch Strukturuntersuchungen erhärtet sind^(26,27). Außerdem bildet auch dieser Ligand Brücken in Mehrkernkomplexen⁽²⁸⁻³⁰⁾.

1.1. Chelatkomplexe

a) Darstellung

Die Liganden 1a - e substituieren das π -gebundene Norbornadien C_7H_8 in den entsprechenden Tetracarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram unter sehr milden Bedingungen und liefern nahezu quantitativ die gelben kristallinen Komplexe 2 - 4.

Ein anderer gangbarer Weg ist die Bestrahlung von Metallhexacarbonyl in THF mit der äquimolaren Menge des Aminophosphins. Auch bei längerer Bestrahlung werden nur zwei Kohlenmonoxide unter ausschließlicher Bildung der gelben Tetracarbonylkomplexe substituiert.



2-4

	M	R
2a	Cr	H
3a	Mo	H
3d	Mo	iPr
3e	Mo	$CH_2CH_2SCH_3$
4a	W	H
4b	W	Me

b) IR - Spektren

Nach Lage und Intensität der vier auftretenden starken Banden im Carbonylbereich (Abb.6), lassen sich diese den A_1^2 , A_1^1 , B_1 und B_2 C-O-Streckschwingungen eines $cis\text{-}L_2M(CO)_4$ -Moleküls mit C_{2v} -Symmetrie zuordnen⁽³¹⁾. Bei 2a und 4a (Abb.6) fallen die B_1 - und B_2 -Schwingungen zusammen.

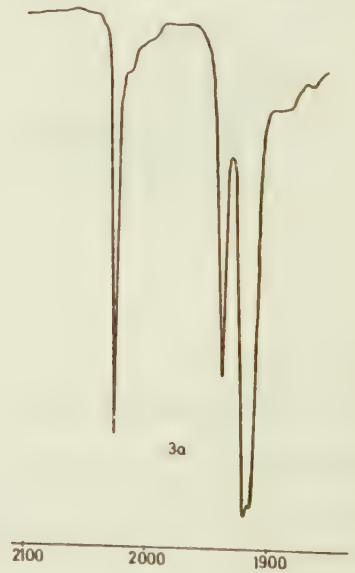
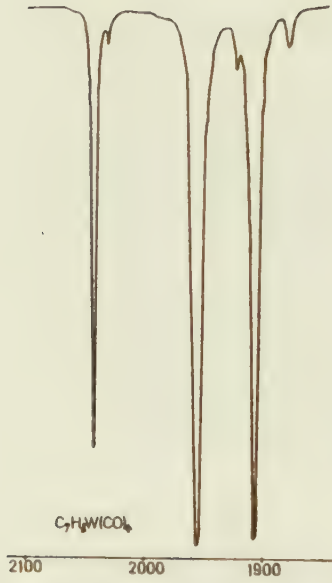


Abb.6 ν_{CO} -Absorptionen der Komplexe $C_7H_8W(CO)_4$, 3a, 3d und 4a
in Cyclohexan

Die Strukturanalyse des analogen Bisphosphinoaminokomplexes $\text{EtN}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ bestätigt die erwartete cis-Konfiguration⁽³²⁾. Im Carbonylbereich unterscheiden sich die Wellenzahlen der Komplexe 2 - 4 nur wenig von denen mit anderen Bisphosphinoliganden, wie z.B. $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$ (R = Alkyl) oder $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2$ ^(6,7). Der geringe Unterschied in den νCO -Absorptionen dieser Komplexe zeigt, daß die σ -Donor/ π -Akzeptoreigenschaft des Phosphors sehr wenig davon berührt wird, ob die Phosphoratome durch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen oder durch eine NR-Gruppierung verbrückt sind. Während eine Stickstoff-Phosphor- π -Bindung eine Erniedrigung zur Folge haben sollte, bewirkt die Elektronegativität des Stickstoffs das Gegenteil. Gerade der induktive Effekt scheint eine sehr wichtige Rolle zu spielen. Im Komplex $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PF}_2)_2\text{NEt}$ ⁽⁸⁾ bewirken die stark elektronegativen, direkt an den Phosphor gebundenen Fluoratome eine beträchtliche Erhöhung der Carbonylabsorptionen (νCO in CCl_4 : 2066, 1991, 1973, 1963cm^{-1}). In den vergleichbaren Komplexen 2a, 3a und 4a nehmen die Carbonylfrequenzen in Abhängigkeit vom Metall in der Reihenfolge $\text{Mo} > \text{W} > \text{Cr}$ ab. Das Ergebnis deckt sich mit Untersuchungen an Tetracarbonylphosphinokomplexen⁽⁵³⁾. Die von den drei Metallen bewirkten Unterschiede sind aber so gering, daß ihnen keine besondere Bedeutung beigemessen werden kann.

Die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Absorptionen des Esters zeigen nach der Komplexbildung geringfügige unspezifische Änderungen, während die $\nu\text{P}-\text{N}$ -Banden durch Koordination nach kleineren Wellenzahlen rücken. Dies wurde auch von Payne⁽⁷⁾ beobachtet und steht mit einer Metall-Rückbindung in antibindende π -PN-Orbitale in Einklang.

c) ^1H -NMR-Spektren (Tab.2)

Die NMR-Spektren der Komplexe 2a, 3a und 4a (Abb.7) sind nahezu identisch, was für eine annähernd gleiche Beeinflussung durch die Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram spricht. Gegenüber dem freien Liganden sind das Triplett der Methylenprotonen um 0.35 - 0.46ppm und das Singulett der Methylprotonen um 0.12 - 0.2ppm nach höherem Feld verschoben. Diese vergrößerte Abschirmung der aliphatischen Protonen läßt auf eine erhöhte Elektronendichte im komplexgebundenen Liganden schließen. Im Gegensatz dazu werden die Signale der Phenylprotonen um 0.12 - 0.17ppm tieffeld verschoben. Die Aufspaltung der Methylenprotonen durch die beiden äquivalenten Phosphoratome in ein Triplett beweist die Chelatbildung. Bemerkenswert ist, daß sich die PNCH-Kopplungskonstanten beim Übergang vom freien zum zweifach koordinierten Liganden nur ganz geringfügig ändern.

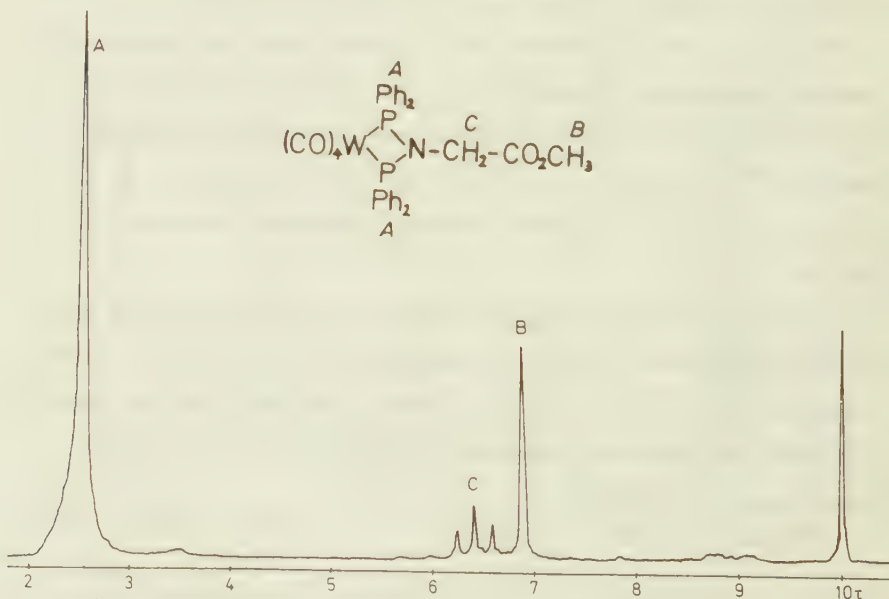


Abb.7 ^1H -NMR von 4a, 60MHz, in CDCl_3 , int. TMS-Standard

Für die Komplexe 3d, 3e und 4b gilt im Prinzip das oben Gesagte.

Die überraschend große Verschiebung der Signale der Isopropylmethylprotonen in 3d um 0.68 bzw. 1.01ppm nach hohem Feld läßt sich durch Elektronendichteerhöhung allein nicht mehr erklären, noch dazu wo die Signale der anderen aliphatischen Protonen des Komplexes nicht übermäßig nach oben verschoben werden.

Es ist aber denkbar, daß diese Verschiebungen durch Anisotropieeffekte der Phenyl- oder Carbonylgruppen hervorgerufen werden können, wenn das Molekül so gebaut ist, daß die Methylgruppen des Isopropylrestes in deren Einflußbereich geraten.

Die Koordination von 1d an das Metallcarbonyl bedeutet für die diastereotopen Isopropylmethylgruppen, daß sich ein für ihre magnetische Ungleichheit verantwortliches Strukturelement im Liganden enorm vergrößert hat (siehe Abb.5). Als Folge rücken die Signale der Methylgruppen weiter auseinander⁽¹⁹⁾.

d) ^{31}P -NMR-Daten (Tab.3)

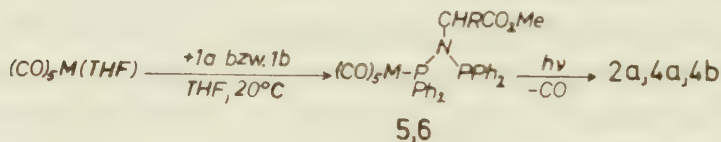
Das Auftreten nur eines Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum von 4a bestätigt die Äquivalenz der beiden Phosphoratome. Das ^{31}P -Resonanzsignal wird bei der Koordination nach tiefem Feld verschoben, eine Beobachtung, die allgemein für Übergangsmetallderivate von Phosphorliganden zutrifft⁽³⁴⁻³⁶⁾.

1.2. Einzähnige Komplexe

a) Darstellung

Gibt man zur $M(CO)_5 \cdot THF$ -Verbindung ($M = Cr, W$) die äquimolare Menge von Bisphosphinoamin (1a, 1b), so entsteht unter milden Bedingungen der Komplex mit dem einzähnigen Liganden (5a, 6a, 6b).

Diese Pentacarbonylverbindung ist so stabil, daß sie im Falle von 6a mit einer Ausbeute von 80% isoliert werden kann. Als Nebenprodukte treten nur ganz wenig Tetracarbonylkomplex 4a und verbrückter Komplex 7a auf.



	M	R
5a	Cr	H
6a	W	H
6b	W	Me

b) IR, 1H - und ^{31}P -NMR-Daten

Die ν_{CO} -Wellenzahlen von 6a (Tab.1) stimmen recht gut mit denen analoger Phosphin-⁽³⁷⁻³⁹⁾ und Aminophosphinkomplexe⁽⁴⁰⁾ überein. Der Carbonylbereich ist charakterisiert durch die A_1^2 -, A_1^1 - und E-Banden eines Moleküls mit C_{4V} -Symmetrie. Die an sich für C_{4V} -Symmetrie verbotene B_1 -Bande wurde in allen Komplexen beobachtet. Das Auftreten dieser Bande ist auf Symmetrierniedrigung durch den Liganden zurückzuführen.

Das 1H -NMR-Spektrum (Tab.2) von 6a liefert einige bemerkenswerte

Ergebnisse. Das Signal der Phenylprotonen rückt diesmal wie das der Methylprotonen nach oben, während das Resonanzsignal der Methylenprotonen gegenüber 1a um 0.27ppm bei tieferem Feld auftritt. Ursache dürften Anisotropieeffekte der nun im Gegensatz zu 4a nicht mehr fixierten Phenylgruppen sein, die den elektronischen Effekt der Komplexbildung kompensieren.

Das Auftreten zweier Dubletts für die Methylenprotonen mit sehr unterschiedlichen PNCH-Kopplungskonstanten von 9 bzw. 1Hz, ist ein eindeutiger Beweis für die einzähnige Koordination des Liganden an das Metall. Beim Übergang vom einzähnig zum zweizähnig koordinierten Diphenylphosphinomethan $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{dpmBr} \longrightarrow \text{Mn}(\text{CO})_3\text{dpmBr}]$ wurde für die Methylenprotonen eine ähnliche Änderung der PH-Kopplungskonstanten gefunden ⁽⁴¹⁾.

dpm (zweizähnig): CH_2 -Signal Triplet $J_{\text{PH}}: 10.8\text{Hz}$

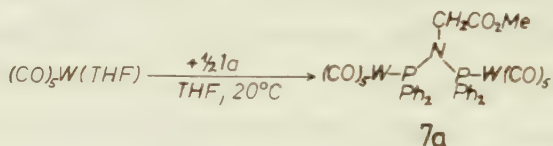
dpm (einzähnig): CH_2 -Signal zwei Dubletts $J_{\text{PH}}: 8.4\text{Hz}, 1.2\text{Hz}$

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab.3) des Komplexes 6a zeigt ebenfalls eindeutig, daß der potentiell zweizähnige Ligand 1a nur mit einem Phosphoratom an das Metall gebunden ist und daß kein rascher intramolekularer Austausch der beiden Phosphoratome erfolgt. Im Spektrum erscheinen zwei Signale mit einer gemeinsamen Kopplungskonstanten von 53Hz. Auf Grund früherer Untersuchungen ist anzunehmen ^(39,42), daß das Signal bei tieferem Feld (93.6ppm) dem koordinierten, das bei höherem Feld (53.4ppm) dem freien Phosphoratom zuzuordnen ist. Das freie Phosphoratom zeigt gegenüber der Ausgangsverbindung die geringsten Verschiebungen.

1.3. 1a als Brückenligand

a) Darstellung

Die Stabilität des einzähnigen Komplexes 6a ist so groß, daß sich bei Zugabe einer weiteren äquimolaren Menge des $(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{THF}$ -Komplexes die verbrückte Verbindung 7a bildet. Dabei entsteht kein nennenswerter Anteil des Tetracarbonylchelatkomplexes 4a.



b) IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten

Die νCO -Wellenzahlen (Tab.1) des monomeren Komplexes 6a und des verbrückten Komplexes 7a sind nahezu identisch. Wie auch andere Untersuchungen zeigen⁽³⁸⁾, sind die metallgebundenen Phosphoratome offensichtlich zu weit vom anderen Metall entfernt, um auf dessen CO-Bindungen größeren Einfluß nehmen zu können.

Wie zu erwarten, spalten die beiden äquivalenten Phosphoratome im ^1H -NMR-Spektrum (Tab.2) das Methylenprotonensignal zu einem Triplet auf. Die PNCH-Kopplungskonstante beträgt 16Hz. Da allgemein Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen von den jeweiligen Bindungswinkeln sehr abhängig sind, läßt in diesem Fall die Vergrößerung der PH-Kopplungskonstanten um 5Hz gegenüber 1a auf eine Aufweitung des PNP-Winkels schließen.

Die bereits im monomeren Komplex 6a festgestellte Tendenz der Verschiebung des Methylenprotonensignals nach tiefem Feld, tritt im

verbrückten Komplex 7a verstärkt auf. Zusätzlich wird diesmal auch das Methylprotonensignal nach tiefem Feld verschoben. Für die Verschiebungen können als Hauptursache Anisotropieeinflüsse der Phenyl- und der Carbonylgruppen in Betracht gezogen werden.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen von 1a in den verschiedenen Komplexen 4a, 6a und 7a ergibt wesentliche Unterschiede, die von der Koordinationsart abhängig sind, d.h. die Unterschiede sind charakteristisch genug, um feststellen zu können, ob der Ligand einzähnig, zweizähnig oder verbrückt koordiniert ist. Andere Arbeiten haben gezeigt^(30,41,43), daß diese Zuordnung ein sehr nützliches Mittel zur Charakterisierung von Komplexen darstellen kann.

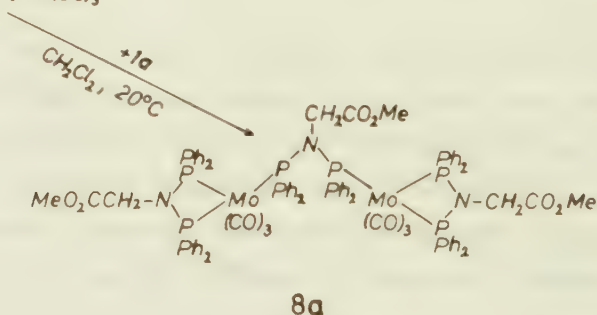
Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung 7a zeigt das erwartete Singulett für die beiden äquivalenten Phosphoratome bei 70ppm (Tab.3). Die chemische Verschiebung ist nahezu identisch mit der des Chelatkomplexes 4a. Allgemein ist sehr schwierig vorherzusagen, wie stark und mit welchem Vorzeichen sich die Komplexbildung auf die chemische Verschiebung des Phosphor-31 auswirkt, da verschiedene Faktoren wirksam sind.

Grundsätzlich bestimmen drei Faktoren die chemische Verschiebung des Phosphor-31. Diese sind a) die Elektronendichte in der Umgebung des Phosphors, b) die Beanspruchung von d-Orbitalen des Phosphoratoms durch ($\text{p} \rightarrow \text{d}$ oder $\text{d} \rightarrow \text{d}$) π -Bindung, sowie c) der Bindungswinkel am Phosphoratom⁽⁴⁴⁾.

1.4. 1a als Brücken- und Chelatligand

a) Darstellung

1a verdrängt unter milden Bedingungen das π -gebundene Cycloheptatrien C_7H_8 aus dem entsprechenden Tricarbonylmolybdänkomplex. Bei Verwendung eines 1,5fachen Überschusses von 1a entsteht in 60% Ausbeute der zweikernige gelbe Komplex 8a, in dem 1a sowohl als Chelat- wie als Brückenligand auftritt. Osmometrische Molmassebestimmungen in Aceton ergeben einen Wert von 1760 (theor.: 1732,3).



b) IR- und ^{31}P -NMR-Daten

Beim Komplex 8a sind fac- und mer-Isomere möglich. Bei Verbindungen des Typs $L_3Mo(CO)_3$ sind im Idealfall bei C_{3V} -Symmetrie (fac) zwei intensive νCO -Banden⁽⁴⁵⁾, bei C_{2V} -Symmetrie (mer) drei νCO -Banden im IR-Spektrum zu erwarten.

Das Auftreten von zwei starken νCO -Absorptionen spricht mehr für eine

all-cis-Anordnung der drei CO-Gruppen. Die schwache νCO -Absorption bei 1980cm^{-1} ist auf eine Symmetrierniedrigung zurückzuführen⁽⁴⁶⁾.



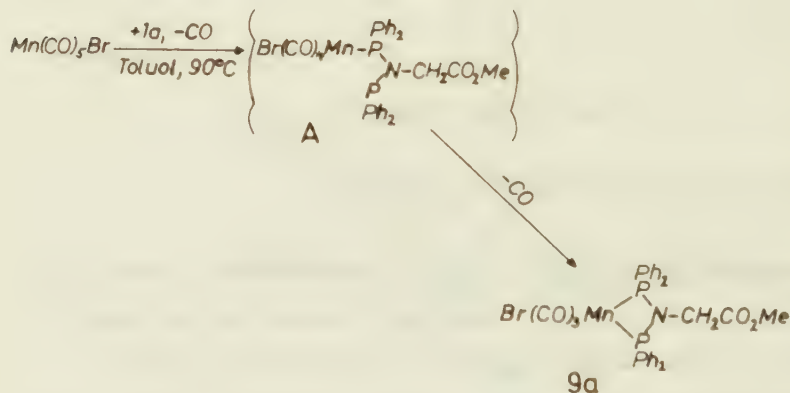
Abb.8 νCO -Absorptionen von 8a in Cyclohexan

Einen eindeutigen Hinweis für die Funktion des N,N-Bis(diphenylphosphino)-glycin-methylesters 1a sowohl als Brücken- wie als Chelatligand im gleichen Komplex liefert das ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab.3). Es treten zwei Singulets auf. Das intensivere Signal bei 49ppm ist den vier "Chelatphosphoratomen", das Singulett bei 90.4ppm den beiden "Brückenphosphoratomen" zuzuordnen.

2. Die Reaktion von 1a mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$

Die thermischen Substitutionsreaktionen von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Hal}$ mit einer Reihe von Phosphorliganden verläuft nach kinetischen Untersuchungen von Angelici⁽⁴⁷⁾ nach einem dissoziativen Mechanismus.

Beim Erwärmen der äquimolaren Toluol-Lösung von 1a und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ auf 90°C tritt augenblicklich Gasentwicklung auf und es entsteht quantitativ das gelbe kristalline 9a. Eine Tetracarbonylzwischenstufe ist nicht nachweisbar.



Führt man die Reaktion unter sehr milden Bedingungen (8 Tage Rühren bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2) durch, so ist IR-spektroskopisch ein Produktengemisch nachweisbar, das sich zum größten Teil aus dem Tricarbonyl 9a, zum geringeren Anteil aus dem einzähnig koordinierten Tetracarbonylkomplex A zusammensetzt.

Ein Vergleich mit den νCO -Daten von sauber isoliertem $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{dpm})\text{Br}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{dpm})\text{Br}$ bestätigt diese Ergebnisse⁽⁴¹⁾.

Verbindung	$\nu\text{CO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$					Lösungsmittel
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	2138	2054	2007			CHCl_3
Gemisch: A/9a	2096	2033	2015	1972	1919	CHCl_3
9a		2033		1972	1919	CHCl_3
$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{dpm})\text{Br}$	2091	2026		1950	1917	CH_2Cl_2
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{dpm})\text{Br}$		2026		1950	1917	CH_2Cl_2

Die drei νCO -Absorptionen (Abb.9) von etwa gleicher Intensität weisen die Verbindung 9a als *cis*-Tricarbonylkomplex aus^(48,49).

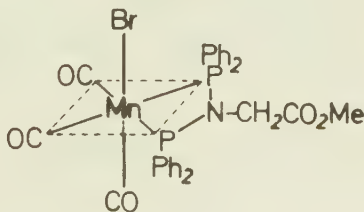
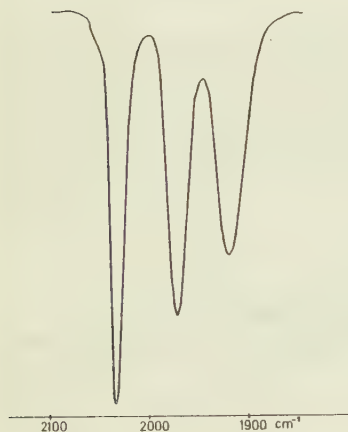


Abb.9 νCO -Absorptionen von 9a in CHCl_3 ; *cis*-Anordnung der CO-Gruppen. Jede andere Anordnung der Liganden als in Abb.9 sollte im Spektrum eine schwache Absorptionsbande ergeben⁽⁴⁸⁾.

Die Absorptionen können der symmetrischen (A^2) und der asymmetrischen (B) Streckschwingung der beiden CO-Gruppen trans zu den Phosphoratomen, sowie der Streckschwingung (A^1) der zum Bromid trans stehenden CO-Gruppe zugeordnet werden.

Die IR-spektroskopischen Ergebnisse sind durch Röntgenstrukturanalysen analoger Verbindungen erhärtet^(50,51). Die Bindungsabstände zwischen Metall und Kohlenstoff sind wie erwartet für das zum Halogen transständige C-Atom wesentlich größer als zu den anderen beiden Kohlenstoffatomen ("trans-Effekt").

Das ^1H -NMR-Spektrum von 9a (Tab.2) gleicht erwartungsgemäß dem der Chelatkomplexe 2a, 3a und 4a. Nur die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zu 1a fallen etwas geringer aus.

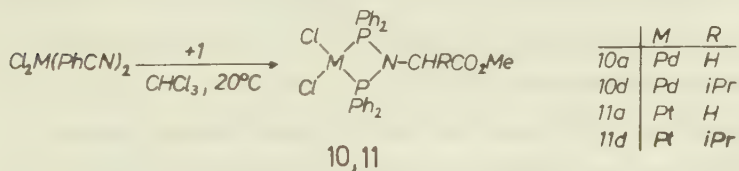
Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt das Resonanzsignal der beiden äquivalenten Phosphoratome bei 102.5ppm auf.

3. Planare Komplexe von Palladium(II) und Platin(II)

3.1. Darstellung

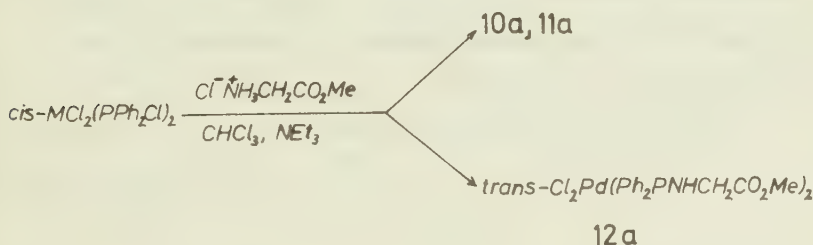
a) aus den freien Liganden

1a und 1d substituieren den leicht austretenden Benzonitrilliganden in den entsprechenden Dichloropalladium(platin)-Verbindungen und es entstehen in guten Ausbeuten die blaßgelben bis farblosen luft- und feuchtigkeitsstabilen Verbindungen 10a, 10d, 11a und 11d.



b) aus koordiniertem Chlordiphenylphosphin^(3,4)

Die Komplexe 10a und 11a bilden sich auch, jedoch in geringerer Ausbeute, aus den Chlordiphenylphosphinkomplexen und den Aminosäureestern.



Nach dieser Methode bildet sich unter Verwendung von zwei Äquivalenten Glycinmethylesterhydrochlorid die Palladiumverbindung 12a mit zwei einzähnigen Aminophosphinliganden.

3.2. Charakterisierung

In den IR-Spektren (Tab.1) treten für die Komplexe 10 und 11 zwei νMCl -Banden auf, wie sie für eine cis-Konfiguration zu erwarten sind. Röntgenstrukturanalysen von Dichloro-bis(diphenylphosphino)-ethylamin-palladium(II)⁽³²⁾ und Dichloro-bis(diphenylphosphino)-methan-palladium(II)⁽²⁷⁾ weisen diese Verbindungen als nahezu planare cis-Komplexe aus, was ohne Bedenken auf die Komplexe 10 und 11 übertragen werden kann.

12a zeigt nur eine νMCl -Bande bei 355cm^{-1} und liegt daher als trans-Komplex vor; die scharfe Bande mittlerer Intensität bei 3320cm^{-1} ist der νNH -Absorption zuzuordnen.

Die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Spektren (Tab.2) zeigen keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den anderen in dieser Arbeit untersuchten Chelatkomplexen. Das größere Übergangsmetall (Pd, Pt) verursacht eine stärkere Aufspaltung der Signale für die beiden diastereotopen Methylgruppen in 10d und 11d.

Das ^{31}P -NMR-Signal (Tab.3) der beiden äquivalenten Phosphoratome in 11a erscheint bei 21.1ppm. Die große Platin-Phosphor-Kopplungskonstante von 3350Hz ist ebenfalls ein Beweis für das Vorliegen eines cis-Komplexes^(35,52). Zum Beispiel beträgt J_{PtP} für trans- $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{PtCl}_2$ nur 2482Hz⁽⁵³⁾.

3.3. Biologische Aktivität von 11a

Platinkomplexe des Typs $\text{cis-}[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ (A=Aminligand; X=anionischer Ligand) zeigen Antitumorwirkung. Dies wurde erstmals durch B.Rosenberg et al.⁽⁵⁴⁾ am Beispiel des $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ beschrieben.

Entscheidend für die tumorhemmende Wirkung ist die Austauschbarkeit der beiden X-Liganden durch nucleophile biologische Substrate der Krebszelle⁽⁵⁵⁾. Unter zahlreichen möglichen Reaktionen wird eine Verknüpfung der komplementären DNA-Stränge durch $\text{cis-}[\text{PtA}_2]$ -Reste als eigentliche Ursache der antineoplastischen Wirkung diskutiert⁽⁵⁵⁾. Die tumorhemmende Wirkung der $\text{cis-}[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ -Komplexe wird auch durch die Art der A-Liganden bestimmt. Durch systematische Variation von A konnte die therapeutische Breite der Platin-Verbindungen verbessert werden⁽⁵⁵⁾.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde auch der cis-Platinkomplex (11a) mit dem Liganden N,N-Bis(diphenylphosphino)-glycin-methylester auf seine biologische Wirkung hin untersucht.

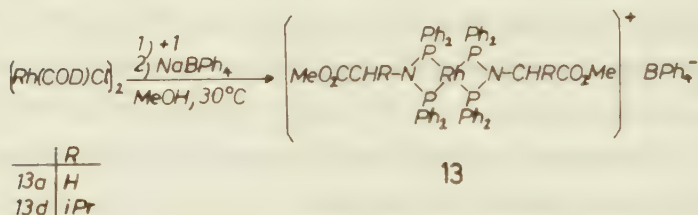
11a zeigt biologische Aktivität. Es hemmt in vitro die DNA-Synthese bei ADJ/PC6-Plasmacytomzellen und ruft bei Escherichia coli Bakterien Filamentbildung hervor; gleichzeitig zeigt es eine geringe bakteriostatische Wirkung.

Als Ursache der DNA-Synthesehemmung kann man die Vernetzung von DNA-Doppelsträngen annehmen⁽⁵⁶⁾.

4. Planare Komplexe von Rhodium(I)

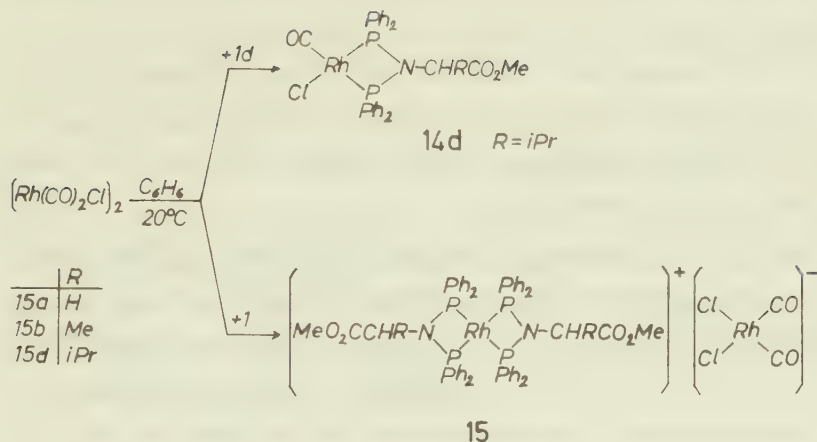
4.1. Darstellung

Die Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit 1a und 1d verläuft unter Halogenbrückenspaltung und anschließender Substitution des Halogens und des Cyclooctadiens (COD) zu den ionischen Chelatkomplexen, die als gelbe kristalline Tetraphenylborate 13a und 13d isoliert werden können⁽⁵⁷⁾.



$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ kann mit den Titelliganden 1 dagegen recht unterschiedlich reagieren. Je nach Reaktionsbedingungen und eingesetztem Aminophosphin bilden sich die gelben Verbindungstypen 14 oder 15, aber auch Gemische dieser beiden Produkte.

Dimere kovalente Komplexe, wie sie zusätzlich bei der Umsetzung mit Bis(diphenylphosphino)alkanen $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PPh}_2$ ($n=1,3,4$) gefunden wurden^(58,59), konnten nicht erhalten werden.



4.2. Charakterisierung

Die IR-Spektren (Tab.1) der ionischen Komplexe 13a und 15a sind, bis auf die wenigen, den anionischen Teil charakterisierenden Absorptionen, erwartungsgemäß nahezu identisch. Ein Austausch des Dicarboxyldichlororhodats $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ durch Tetraphenylborat BPh_4^- ist einfach durchzuführen⁽⁵⁸⁾.

Für das Anion der Komplexe 15 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ kann, wie für alle tetra-
koordinierten Rhodium(I)-Verbindungen mit d^8 -Elektronenkonfiguration,
eine quadratisch planare Struktur angenommen werden. Die Anwesenheit
von zwei starken Absorptionen im Carbonylstreckschwingungsbereich,
sowie von zwei νRhCl -Banden spricht für eine cis-Anordnung der Ligan-
den und steht in vollkommener Übereinstimmung mit den Daten für
 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{(60)}$.

Wie osmometrische Molmassebestimmungen in Chloroform zeigen, ist der Komplex 14d monomer. Für die endständige Carbonylfunktion und das

endständige Chlor treten nur je eine charakteristische Streckschwingungsabsorption auf.

Die ^1H -NMR-Spektren (Tab.2) von 13a, 13d, 14d und 15b weisen die typischen Merkmale einer Chelatbildung der Liganden 1 auf. Die Methyl- und die Methylenprotonensignale werden hochfeld verschoben, die beiden Phosphoratome sind äquivalent.

Die zweifache Koordination des Liganden 1d ans Rhodium in 13d wirkt sich für die diastereotopen Methylgruppen so stark aus (6fache Vergrößerung der resultierenden Aufspaltung), daß die Signale um 0.88ppm voneinander getrennt auftreten, während beim einfachen Chelatkomplex 14d die Aufspaltung 0.77ppm beträgt, was auch den Werten für die Palladium- und Platinverbindungen 10d und 11d entspricht. Auch hier dürfte allein die Größe, der für den Diastereotopieeffekt maßgebenden Gruppen, der ausschlaggebende Faktor für die Aufspaltung sein (Abb.5).

4.3. Versuche zur katalytischen Hydrierung mit 14d

Der Komplex 14d ist allgemein für die homogene katalytische Hydrierung geeignet und enthält einen optisch aktiven Diphosphinliganden, so daß grundsätzlich an den Einsatz bei der asymmetrischen Synthese⁽⁶¹⁾ gedacht werden kann.

14d katalysiert die Hydrierung von 1-Hexen und die Hydroformylierung von Cyclohexen und α -Methylstyrol in recht guten Ausbeuten. Die von Prof. Dr. H. Brunner durchgeführten Versuche zur asymmetrischen Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure mit dem optisch aktiven 14d waren dagegen nicht erfolgreich.

Zwei Gründe könnten dafür maßgebend sein:

1. Das optisch aktive Zentrum im Liganden ist zu weit vom Metall entfernt, als daß es die Wasserstoffübertragung genügend beeinflussen könnte.
2. Im Vergleich mit anderen Hydrierkatalysatoren wurde festgestellt, daß hohe optische Ausbeuten nur dann erreicht wurden, wenn die Katalysatoren konformativ besonders starr sind⁽⁶²⁾. Zwar trägt 14d je zwei sperrige Phenylgruppen am Phosphor und die Chelatbildung führt zu einem relativ starren Vierring, das optisch aktive Zentrum im Liganden dagegen ist nach der Komplexbildung immer noch um die Stickstoffbindung frei drehbar.

Tab.1 Charakteristische IR - Absorptionen (cm^{-1})

Verb.	$\nu\text{C}\equiv\text{O}$				$\nu\text{C}=\text{O}$ -Ester ^{d)}	$\nu\text{P}=\text{N}$ ^{d)}	$\nu\text{M}-\text{Cl}$ ^{d)}
1a					1742, 1748	829	
b					1736, 1741	836	
c					1744, 1753sh	836	
d					1729	833	
e					1739	809	
2a	2013(A ₁ ²)	1931(A ₁ ¹)	(B ₁)	1907(B ₂) ^{a)}	1739, 1755sh	800	
3a	2026	1936	1918	1914 ^{a)}	1758, 1764sh	812	
d	2024	1938	1910	1902 ^{a)}	1728, 1743	756	
e	2024	1938	1912	1908sh ^{a)}	1738	754	
4a	2022	1929		1908 ^{a)}	1736, 1755sh	800	
b	2022	1930	1907	1902sh ^{a)}	1735, 1753sh	743	
6a	2073(A ₁)	1987(B ₁)	1948(E)	1933(A ₁) ^{a)}	1758, 1737sh	799	
7a	2073	1982	1943 ^{d)}		1757, 1738sh	794	
8a	1980	1877	1843 ^{a)}		1732, 1756	790	
9a	2033	1972	1919 ^{c)}		1742, 1755sh	812	
10a					1743, 1755sh	810	298, 282
d					1740, 1752	767	302, 285
11a					1745, 1756sh	807	308, 290
d					1740, 1750sh	764	308, 287
12a	νNH 3320 ^{d)}				1745	843	355
13a					1735, 1755	803	
d					1735, 1745sh	760	
14d	2015 ^{b)}				1733, 1740sh	762	298
15a	2069	1991 ^{b)}			1737, 1758	805	320, 290
b	2070	1992 ^{b)}			1735, 1765	758	315, 285
d	2067	1990 ^{b)}					

a) In Cyclohexan

b) In Methylenchlorid

c) In Chloroform

d) In Kaliumbromid

Tab.2 ^1H -NMR-Daten

Verb.	Struktur- element	Chem. Verschiebung ^{a)}	Multiplizität	Kopplungs- konst. (Hz)
1a	C_6H_5	2.70	s	$J_{\text{PNCH}} = 11$
	CH_2	5.97	t	
	OCH_3	6.70	s	
b	C_6H_5	2.76	s	$J_{\text{HCCH}} = 7$
	NCH	5.77	m	
	OCH_3	6.58	s	
	CCH_3	8.6	d	
c	C_6H_5	2.72	s	$J_{\text{HCCH}} = 8$
	NCH	5.75	m	
	CCH_2	6.59	d	
	OCH_3	6.85	s	
d	C_6H_5	2.72	d	$J_{\text{HCCH}} = 6.5$ $J_{\text{PNCH}} = 11$
	NCH	6.15	d von t	
	OCH_3	6.70	s	
	Me_2CH	7.43	m	
	CCH_3	9.07	d	
	CCH_3	9.21	d	
e	C_6H_5	2.67	s	$J_{\text{HCCH}} = 7$ $J_{\text{HCCH}} = 7$
	OCH_3	6.58	s	
	SCH_3	8.12	s	
2a	C_6H_5	2.53	s	$J_{\text{PNCH}} = 10.5$
	NCH_2	6.33	t	
	OCH_3	6.82	s	
3a	C_6H_5	2.58	s	$J_{\text{PNCH}} = 10$
	NCH_2	6.32	t	
	OCH_3	6.9	s	
d	C_6H_5	2.67	m	$J_{\text{HCCH}} = 5$ $J_{\text{PNCH}} = 13$ $J_{\text{HCCH}} = 6.5$ $J_{\text{HCCH}} = 6.5$
	NCH	6.37	d von t	
	OCH_3	6.7	s	
	CCH_3	9.75	d	
	CCH_3	10.22	d	

Tab.2 (Fortsetzung)

Verb.	Struktur- element	Chem. Verschiebung ^{a)}	Multiplizität	Kopplungs- konst. (Hz)
3e	C ₆ H ₅	2.57	s	
	OCH ₃	6.83	s	
	SCH ₃	8.4	s	
4a	C ₆ H ₅	2.58	s	
	NCH ₂	6.43	t	J _{PNCH} = 10
	OCH ₃	6.9	s	
b	C ₆ H ₅	2.5	m	
	OCH ₃	7.05	s	
	CCH ₃	8.95	d	J _{HCCCH} = 7
6a	C ₆ H ₅	2.75	m breit	
	NCH ₂	5.7	d von d	J _{PNCH} = 9 J _{P'NCH} = 1
	OCH ₃	6.97	s	
7a	C ₆ H ₅	2.75	m breit	
	NCH ₂	5.25	t	J _{PNCH} = 16
	OCH ₃	6.57	s	
9a	C ₆ H ₅	2.62	s	
	NCH ₂	6.17	t	J _{PNCH} = 10
	OCH ₃	6.78	s	
10d	C ₆ H ₅	1.74; 2.49	m	
	OCH ₃	6.77	s	
	CCH ₃	9.63	d	J _{HCCCH} = 6.5
	CCH ₃	10.40	d	J _{HCCCH} = 6.5
11d	C ₆ H ₅	1.65; 2.45	m	
	OCH ₃	6.75	s	
	CCH ₃	9.63	d	J _{HCCCH} = 6
	CCH ₃	10.42	d	J _{HCCCH} = 6
12a	C ₆ H ₅	2.5	m	
	NH	5.42	breit	
	OCH ₃	6.50	s	
	NCH ₂	6.70	m	

Tab.2 (Fortsetzung)

Verb.	Struktur- element	Chem. Verschiebung ^{a)}	Multiplizität	Kopplungs- konst. (Hz)
13a	C ₆ H ₅	2.7	m breit	J _{PNCH} = 6
	NCH ₂	6.52	t	
	OCH ₃	6.92	s	
d	C ₆ H ₅	2.7	m breit	J _{HCCH} = 6.5 J _{HCCH} = 6.5
	OCH ₃	6.92	s	
	CCH ₃	9.75	d	
	CCH ₃	10.63	d	
14d	C ₆ H ₅	1.68; 2.58	m	J _{HCCH} = 6.5 J _{HCCH} = 6.5
	OCH ₃	6.78	s	
	CCH ₃	9.61	d	
	CCH ₃	10.38	d	
15b	C ₆ H ₅	2.61	s	J _{HCCH} = 7
	NCH	6.08	m	
	OCH ₃	7.18	s	
	CCH ₃	9.11	d	

a) Lösungsmittel: CDCl₃; T-Werte, relativ zum internen TMS-Standard

Tab.3 ^{31}P -NMR-Daten

Verb.	Chem. Verschiebung ^{a)}	Kopplungs- konstanten ^{b)} (Hz)	Verb.	Chem. Verschiebung ^{a)}	Kopplungs- konstanten ^{b)} (Hz)
1a	66.1		7a	70	
b	55.5		8a	90.4	
c	56.5			49	
d	56.9		9a	102.5	
e	57.2		11a	21.1	$J_{\text{PtP}} = 3350$
4a	71.3				
6a	93.6	$J_{\text{PP}} = 53$			
	53.4				

a) Lösungsmittel: CH_2Cl_2 ; δ -Werte (ppm) mit H_3PO_4 als externem Standard

b) ^1H rauschentkoppelt

Tab.4 Spezifisches Drehvermögen $[\alpha]_{20^\circ\text{C}}^\lambda$ ($15\text{--}65\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ in Chloroform)

Verbindung	$\lambda[\text{nm}]$: 578	546	436	405	365
1b	-57	-65	-105	-120	-130
c	-53	-60	-101	-120	-152
d	-77	-85	-150	-177	-219
3d	+99	+120			
10d	-32	-35			
11d	-24	-25	-36	-40	-60
13d	+30	+43			

5. Reaktionen von N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylestern

mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}$ M=Mo, W

5.1. Einführung

Das große Interesse, das den Cyclopentadienylkomplexen der Metalle der 6.Nebengruppe zukommt, ist durch die Vielfalt von Bindungsvariationen und stereochemischen Möglichkeiten begründet, die sich hier eröffnen⁽⁶³⁾.

Chrom, Molybdän und Wolfram in der Oxidationsstufe 0 benötigen insgesamt zwölf weitere Elektronen, um die nächste Edelgaskonfiguration zu erreichen, wozu im wesentlichen jede geeignete Zusammenstellung von 1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-elektronenspendenden Liganden geeignet erscheint.

Wesentlich für unsere Untersuchungen ist die Neigung von Molybdän und Wolfram den π -gebundenen Cyclopentadienylliganden selbst bei höheren formalen Oxidationsstufen nicht zu substituieren.

Im Falle unserer Ausgangsverbindungen $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (M=Mo, W) kann man dem Metall nach allgemeiner Anschauung die formale Oxidationsstufe II zuordnen, wobei C_5H_5^- als Sechselektronendonator, Cl^- und CO als Zweielektronendonatorliganden betrachtet werden.

5.2. Übersicht und Darstellung der Komplexe

Die Tricarbonyl-cyclopentadienyl-halogenide von Molybdän und Wolfram reagieren mit zahlreichen Stickstoff- und Phosphorliganden⁽⁶⁴⁻⁶⁷⁾ unter CO- und/oder Cl-Eliminierung zu einer breiten Palette stabiler kationischer und neutraler Komplexe.

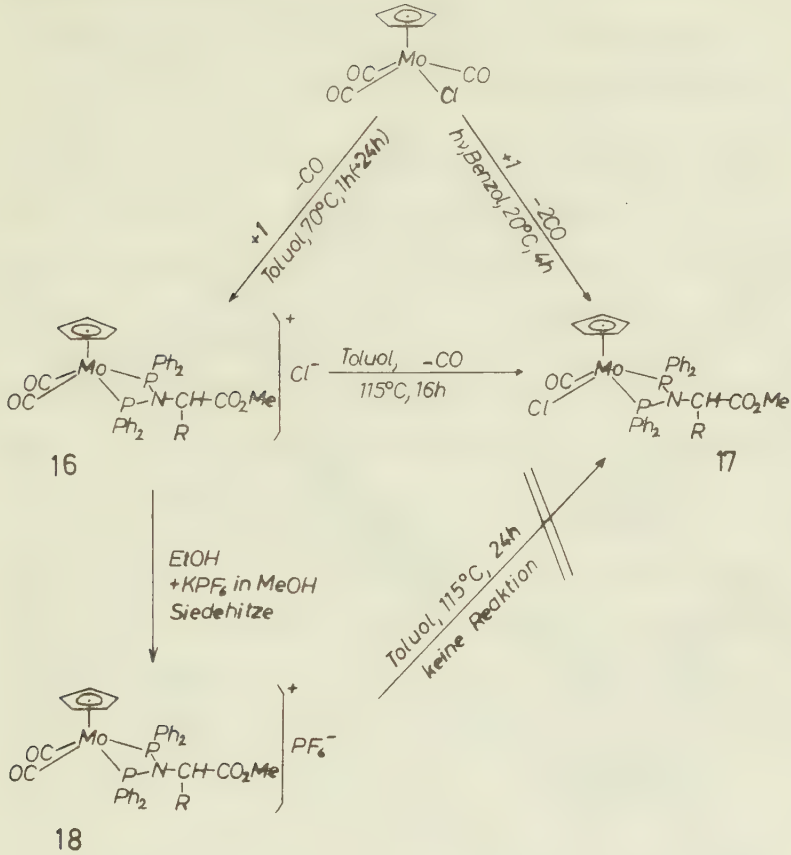
Unter geeigneten Bedingungen (siehe Reaktionsschemen 1 und 2) liefert die Umsetzung von Tricarbonyl-chloro-cyclopentadienyl-molybdän(wolfram) mit den Titelliganden 1 unter Substitution eines Kohlenmonoxids und des Chlorids zunächst quantitativ die hellgelben, gut kristallisierenden und im festen Zustand luftstabilen ionischen N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylester-chelatkomplexe 16a - d, 19a und 19d.

Durch Energiezufuhr ($h\nu$ oder ΔT) lassen sich dann diese Verbindungen nach Substitution eines weiteren Kohlenmonoxids quantitativ in die tiefroten, ebenfalls gut kristallisierenden und im festen Zustand luftstabilen kovalenten Monocarbonylkomplexe 17a - d, 20a und 20d überführen.

Bei dieser Reaktion ist das Gegenion des ionischen Zwischenprodukts von entscheidender Wichtigkeit. Wird das Chlorid durch den weitaus "schwächeren" Liganden Hexafluorophosphat ersetzt, so ist der Weg zum Neutral-Komplex versperrt.

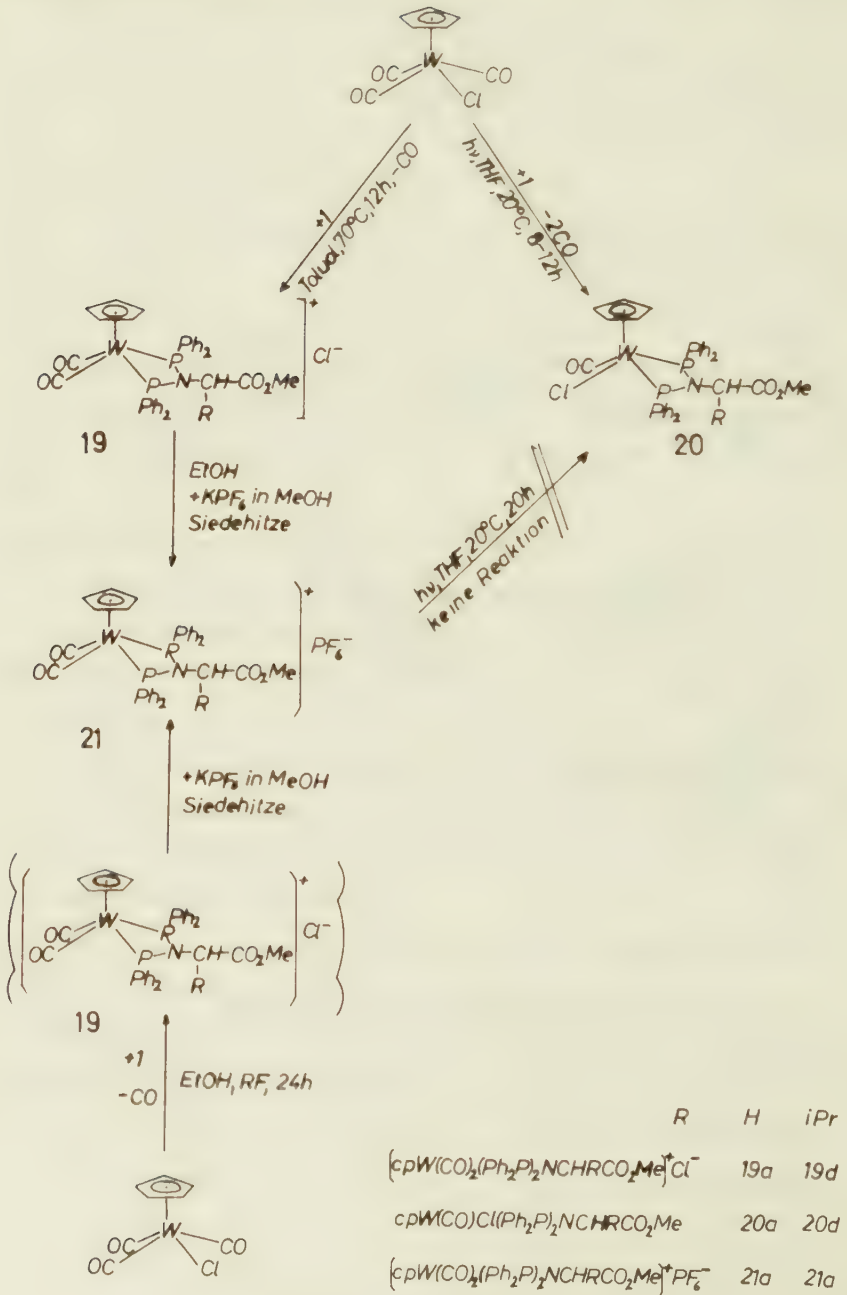
Die Tatsache, daß zur Substitution des zweiten Kohlenmonoxids beim Molybdänkomplex Temperaturerhöhung genügt, wohingegen bei der Wolframverbindung intensiv bestrahlt werden muß, erklärt sich durch die stärkere Wolfram-Kohlenstoffbindung.

Reaktionsschema 1:



R	H	$\text{CH}_3(\text{L})$	$\text{CH}_2\text{-Ph(L)}$	iPr(L)
$(\text{CpMo(CO)}_2(\text{P}(\text{Ph}_2)_2\text{NCHRCO}_2\text{Me}))^+\text{Cl}^-$	16a	16b	16c	16d
$\text{CpMo(CO)Cl(P}(\text{Ph}_2)_2\text{NCHRCO}_2\text{Me)}$	17a	17b	17c	17d
$(\text{CpMo(CO)}_2(\text{P}(\text{Ph}_2)_2\text{NCHRCO}_2\text{Me}))^+\text{PF}_6^-$	18a			

Reaktionsschema 2:



5.3. Stereochemische Betrachtung

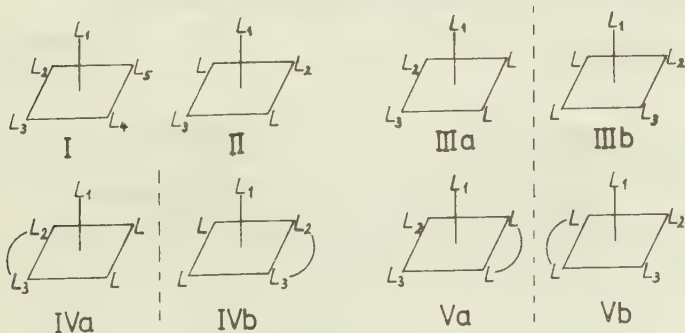
Für fünffach koordinierte Moleküle gibt es im wesentlichen zwei Strukturmodelle⁽⁶⁸⁾: die trigonale Bipyramide und die tetragonale Pyramide.

Bei fünf verschiedenen Liganden an den Ecken einer trigonalen Bipyramide sind zehn geometrische, chirale Isomere möglich.

Für eine tetragonale Pyramide I mit fünf verschiedenen Substituenten sind fünfzehn geometrische Isomere und unter Einschluß der Enantiomeren insgesamt dreißig Isomere denkbar.

Wird der Substituent L_1 an der Spitze der tetragonalen Pyramide festgehalten und sind zwei der fünf Liganden identisch ($L_4=L_5=L$), so ergeben sich nur noch drei Isomere II, IIIa und IIIb, von denen die beiden cis-Verbindungen enantiomer sind.

Verwendet man anstelle von L_2 und L_3 einen unsymmetrischen Chelatliganden L_2L_3 oder anstelle der identischen Liganden L einen symmetrischen Chelatliganden LL, so kann man die trans-Formen II ausschließen, ohne die Chiralität der cis-Formen IVa und IVb, sowie Va und Vb aufzuheben.



In der Literatur sind zahlreiche Metallkomplexe des Typs IV beschrieben^(62,68-72), wohingegen vom Typ V nur sehr wenige erwähnt sind^(66,67).

Obwohl für ein Asymmetriezentrum in einer tetragonalen Pyramide noch keine allgemein gültige Nomenklatur eingeführt wurde, vereinfacht sich im Fall V das Problem auf vier Liganden und es können somit zur Bestimmung der Konfiguration am Metallatom die von Cahn, Ingold und Prelog⁽⁷³⁾ aufgestellten Regeln nach dem R,S - System angewendet werden:

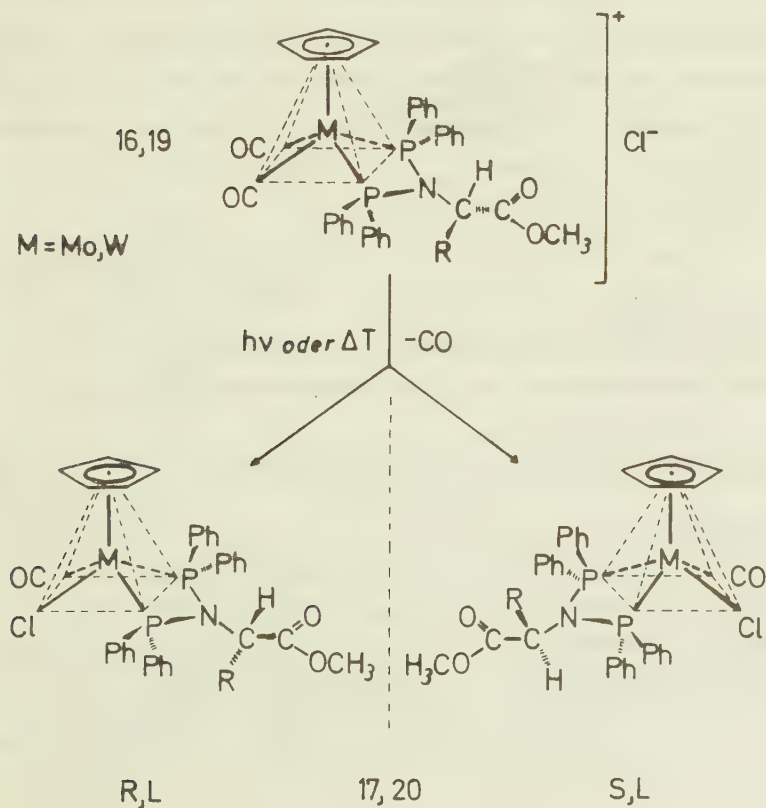
1. Das Molekel wird so betrachtet, daß der rangniedrigste Ligand am entferntesten liegt und verfolgt, ob die Sequenzroute im oder gegen den Uhrzeigersinn verläuft.
2. Der Ligand mit der höheren Ordnungszahl hat vor dem mit der niedrigeren Ordnungszahl Vorrang.
3. Liganden mit höherer Zähigkeit haben vor solchen mit niedrigerer Zähigkeit Vorrang.

Den Komplex cpMo(CO)Cl(L-L) betrachtet man also in Richtung des Kohlenmonoxids und startet zur Bestimmung der Drehrichtung vom Cyclopentadienyl aus, das als Sechselektronendonator formal als dreizählig angenommen werden kann und somit ranghöchster Ligand ist.



Die quadratisch-pyramidalen Verbindungen $\text{cpM}(\text{CO})\text{Cl}(\text{L-L})$ $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ mit symmetrischen Liganden L-L wie Bis(diphenylphosphino)ethan^(66,67) und N,N-Bis(diphenylphosphino)-glycin-methylester liegen also in enantiomeren Formen vor.

Mit L-Valin, L-Alanin und L-Phenylalanin als optisch aktive Aminosäurekomponente entstehen die diastereomeren Formen R,L und S,L, die sich nur durch die Konfiguration am Metallatom unterscheiden. Sie lassen sich im Falle der L-Valin-Verbindung durch fraktionierte Kristallisation sauber trennen.



5.4. Struktur

Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-molybdänchlorid⁽⁷⁴⁾, ebenso wie alle anderen untersuchten Komplexe des Typs cpMoL_4 ^(13,70,75-83), eine tetragonal-pyramidale Struktur besitzt, in der sich der Cyclopentadienyl-Rest an der Spitze des Koordinationspolyeders befindet. Für unsere Untersuchungen ist die Struktur von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Mo}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ ⁽⁸⁴⁾ besonders aufschlußreich, da sie die wichtigsten Strukturelemente unserer Komplexe 17 und 20 enthält.

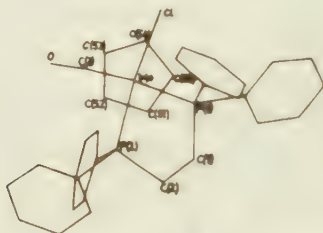


Abb.10 Darstellung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{ClMo}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$.

Das Molekül ist auf die Ebene des Cyclopentadienylrings projiziert.

Strukturdaten:

a) Abstände (Å)

Mo - Cl	2.549	Mo - C(51)	2.286
Mo - C(3)	1.928	Mo - C(52)	2.269
Mo - P(1)	2.498	Mo - C(53)	2.350
Mo - P(2)	2.435	Mo - C(54)	2.394
		Mo - C(55)	2.333

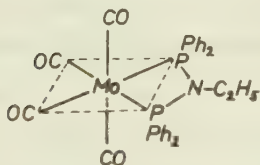
b) Winkelangaben in Grad

P(1) - Mo - P(2)	75.2
Mo - C(3) - O	169.4

Die Abstände der beiden Phosphoratome zum Metall sind abhängig von den transständigen Liganden Kohlenmonoxid und Chlor. Mo - P(2) ist um $0.063\text{\AA}$ kürzer als Mo - P(1).

Die günstigste Anordnung der Liganden untereinander erfordert wegen ihrer Größe ein Abweichen von der Form einer idealen tetragonalen Pyramide, was durch die ungleichen Abstände der Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings zum Zentralatom Ausdruck findet.

Um eine Strukturaussage über die Komplexe 17 und 20 machen zu können, müssen noch die Ergebnisse der Strukturuntersuchung von Bis(diphenylphosphino)-ethylamin-tetracarbonyl-molybdän⁽³²⁾ herangezogen werden.



Mo - P	$2.505\text{\AA}$
P - Mo - P	64.8°
P - N - P	103.8°

Der Vergleich beider Strukturen läßt für unsere Komplexe 17 und 20 folgenden Schluß zu:

Die Abstände Mo - C(1), Mo - C(3), Mo - P(1) und Mo - P(2) werden den vorliegenden Daten sehr ähnlich sein. Die Atome Mo, P(1), N und P(2) bilden einen gespannten Vierring. Der Stickstoff dürfte, wie allgemein in Bis(phosphino)aminen⁽⁸⁵⁾, bedingt durch $d\pi - p\pi$ - Bindung zwischen P und N, trigonal planar sein.

Die Orientierungsmöglichkeit der Phenylgruppen ist durch den starren Vierring MoP_2N eingeschränkt, was in jedem Fall ein stärkeres Ausweichen des Cyclopentadienylrings erfordern wird. Jedoch ist eine völlige Einschränkung der freien Drehbarkeit der Phenylgruppen oder des α -Aminosaurerestes auf Grund von NMR-Untersuchungen auszuschließen, da hierbei zwangsläufig Konformationsisomere auftreten mußten.

5.5. Spektroskopische Untersuchungen

Die Anwendung spektroskopischer Methoden auf ein System ist umso erfolgreicher, je größer die Anzahl der funktionellen Gruppen ist, die auf bestimmte Methoden ansprechen und je empfindlicher diese auf Veränderungen im Molekül reagieren.

Die vorliegenden Komplexe 16 - 21 besitzen einige in diesem Sinne sehr empfindliche Strukturelemente, von denen die Carbonylfunktionen, der Cyclopentadienyl-Ring, sowie die Phosphoratome und die OCH_3 -Gruppe des Esters die wichtigsten sind.

5.5.1. IR - Spektren (Tab.5)

Der Kohlenmonoxidligand ermöglicht dank seiner Rückbindungseigenschaften einen sehr guten Einblick in die Elektronendichte am Metallatom und gibt somit wieder einen Hinweis auf die σ -Donor-, bzw. π -Akzeptoreigenschaften der neu in den Komplex eingeführten Liganden. Wird die Elektronendichte am Metall erhöht, so erfolgt eine Delokalisierung der Ladung durch eine teilweise Übertragung in die leeren antibindenden π^* -Orbitale des Kohlenmonoxids. Dieser Mehrfachbindungscharakter zwischen Kohlenstoff und Metall bewirkt wiederum eine

Schwächung der Kohlenstoff - Sauerstoffbindung, was sich im IR-Spektrum in einer Verschiebung der $\nu_{\text{C-O}}$ -Bande nach kleineren Wellenzahlen zeigt.

Die charakteristischen IR-Absorptionen der untersuchten Verbindungen, sowie einiger literaturbekannter ähnlicher Komplexe^(62,67) sind in Tab.5 wiedergegeben. Dabei zeigt sich allgemein bei zunehmender Substitution von Kohlenmonoxid durch Liganden mit stärkerem σ -Donor- und schlechterem π -Akzeptorvermögen ein Absinken der ν_{CO} -Bande, was eine stärkere Rückbindung des Kohlenmonoxidliganden zum Metall beweist. Diese Verstärkung der Kohlenstoff-Metallbindung erklärt bei mehrfach substituierten Carbonylkomplexen den größeren Bedarf an Energie, um weitere Kohlenmonoxidliganden zu verdrängen.

Die Komplexe 16 - 21 zeigen im Vergleich mit ähnlichen Verbindungen beträchtlich höhere ν_{CO} -Banden^(62,67). Dies kann jedoch nicht allein auf ein kleineres σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis der N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylester 1a - d zurückgeführt werden, da bei den Carbonylkomplexen 2 - 9 keine wesentlichen Unterschiede zu anderen Phosphinoliganden aufgetreten sind. Vielmehr müssen die Unterschiede bei den Komplexen 16 - 21 zu den meisten bisher untersuchten Phosphino-, Arsino-, Stibino- und Phosphinaminoliganden auf sterische und Chelateigenschaften zurückgeführt werden.

Während bereits bei $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)(diphos)Cl}$ eine ν_{CO} -Bande von 1845cm^{-1} auftritt, also 50 Wellenzahlen gegenüber $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)(PPh}_3)_2\text{Cl}$ nach oben verschoben wird, tritt im Falle der Komplexe 17 eine nochmalige Verschiebung um weitere 20 Wellenzahlen nach oben auf.

Diese Labilisierung der Metall-Kohlenstoffbindung erklärt auch, daß sich die Verbindungen 16a - d thermisch quantitativ in die Monocar-

bonyl 17a - d überführen lassen, während dies mit Diphenylphosphinoethan (diphos) als Liganden nur zum Teil gelingt⁽⁶⁶⁾. Eine Zweifachsubstitution von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{Cl}$ mit Triphenylphosphin gelingt nur noch mit Hilfe einer längeren UV-Bestrahlung⁽⁶⁷⁾.

Obwohl die Liganden 1a - d die Lage der νCO -Banden der Komplexe nur mit geringen Unterschieden beeinflussen, bestätigt sich doch die qualitative Überlegung, daß 1b ein etwas stärkerer σ -Donor als 1c ist. Die Eigenschaften von 1a und 1d liegen zwischen diesen beiden Liganden. Ebenso hat es den Anschein, daß die Natur des Gegenions einen nur sehr geringen Einfluß auf die νCO -Wellenzahlen hat. Der deutliche Unterschied in den νCO -Absorptionen vergleichbarer Molybdän- und Wolframderivate bestätigt die stärkere Wolfram-Kohlenstoffbindung.

Die Substitution von zwei CO-Gruppen im Komplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W(CO)}_3\text{Cl}$ ist im Gegensatz zur analogen Molybdänverbindung mit Hilfe von 1a und 1d thermisch nicht mehr durchführbar, sondern erfordert intensive UV-Bestrahlung.

Die νCO -Absorption der beiden diastereomeren Formen $17d_{\text{R,L}}$ und $17d_{\text{S,L}}$ weist einen geringen, aber dennoch feststellbaren Unterschied von zwei Wellenzahlen auf. Dieses Sichtbarwerden der verschiedenen Energieinhalte zweier diastereomerer Übergangsmetallkomplexe im IR-Spektrum wurde bereits von Brunner in einigen Fällen festgestellt⁽⁸⁶⁾.

Tab.5 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1})

Verbindung	$\nu\text{C}\equiv\text{O}^{\text{a)}$	$\nu\text{CO-Ester}^{\text{b)}$	Ref.
$\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$	2058 1983 1935sh		
$\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}$	2051 1966 1945sh		
16a	1999 1939	1730	
b	1997 1938	1738, 1728sh	
c	2000 1940	1740	
d	1998 1938	1750, 1735sh	
$[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2]\text{ClO}_4$	1958 1877		67
$[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	1979 1896		67
$[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{diphos})]\text{ClO}_4$	1979 1914		67
17a	1868	1745, 1735	
b ^{c)}	1865br	1736	
c ^{c)}	1869	1734, 1746sh	
d _{R,L}	1868	1752, 1733sh	
d _{S,L}	1866	1744, 1730sh	
$\text{cpMo}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$	1778		67
$\text{cpMo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$	1795		67
$\text{cpMo}(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2\text{Cl}$	1791		67
$\text{cpMo}(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_2\text{Cl}$	1796		67
$\text{cpMo}(\text{CO})(\text{diphos})\text{Cl}$	1845		67
19a	1990 1927	1729	
d	1990 1925	1748	
$[\text{cpW}(\text{CO})_2(\text{L-L})]\text{Cl}^*$	1974 1896		62
20a	1852	1742, 1735sh	
d ^{c)}	1853	1743	
21a	1984 1927	1746	
d	1988 1923	1748	

a) In Chloroform

b) In Kaliumbromid

c) Gemisch aus R,L- und S,L-Form

* $\text{L-L} = \text{PPh}_2\text{-CHPh-CHCH}_3\text{-NHCH}_3$

5.5.2. ^1H -NMR-Spektren (Tab.6)

Ähnlich der νCO -Absorption im IR-Spektrum ermöglicht die chemische Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen in der NMR-Spektroskopie einen Einblick in die elektronische Umgebung des Metallatoms.

Erhöht sich die Elektronendichte am Metall, so erfolgt eine größere Abschirmung des Cyclopentadienylringes, woraus eine Verschiebung der Protonenresonanz nach hohem Feld resultiert.

Betrachtet man die Reihe der Komplexe mit 1a als Liganden, so verschiebt sich die C_5H_5 -Resonanz nach der Substitution eines Kohlenmonoxids (16a) um 0.79ppm gegenüber $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ nach hohem Feld. Bei Verdrängung eines weiteren Kohlenmonoxids (17a) erfolgt eine nochmalige Hochfeldveränderung um 0.32ppm.

Bei den anderen N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylesterkomplexen, wie auch bei den entsprechenden Wolframverbindungen werden analoge Verschiebungen festgestellt.

Obwohl die Werte in Tab.6 die allgemeine Tendenz recht gut wiedergeben, sollte man doch bemerken, daß diese Daten allein, ohne Bestätigung durch andere spektroskopische Methoden, keinen sicheren Beweis darstellen könnten, da eine Störung des Cyclopentadienylrings durch geringe Einflüsse von außen (z.B. nahe Phenylgruppen im Liganden) eine überdurchschnittliche Hochfeldverschiebung hervorrufen würde. Aus diesem Grunde ist ein Vergleich der Komplexe 16a - d oder 17a - 17d untereinander nicht besonders sinnvoll, da die von den Liganden 1a - d bewirkten Unterschiede so klein sind (siehe IR-Daten), daß sie durch Anisotropieänderungen des Cyclopentadienylringes leicht kompensiert oder überkompensiert werden können.

Die ^1H -NMR-Spektren aller Dicarbonylkomplexe 16a - d (Abb.11), 19a

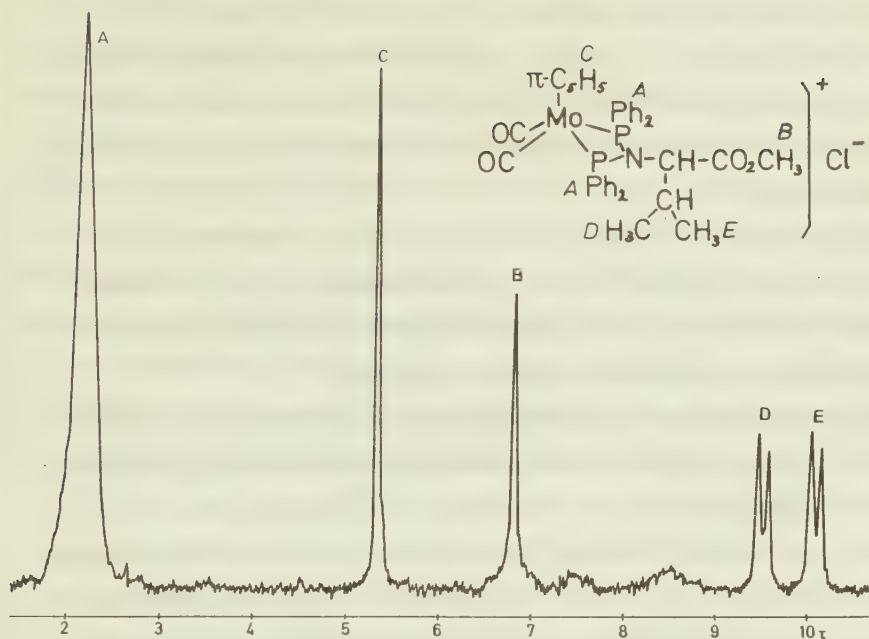


Abb.11 ^1H -NMR von 16d, 60MHz, in CDCl_3 , int. TMS-Standard

und 19d weisen ein scharfes Resonanzsignal der Cyclopentadienylprotonen auf, während bei den Monocarbonylen 17a - d und 20a das Cyclopentadienylprotonensignal als scharfes Dublett erscheint (Abb.12, 13), welches unzweifelhaft als Ergebnis einer Spin-Spin-Kopplung mit nur einem Phosphor-31-Kern zu interpretieren ist.

Die ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten bewegen sich dabei zwischen 2 - 2.4Hz. Diese Ergebnisse bestätigen wieder einmal die große Empfindlichkeit von ^{31}P -Wechselwirkungen mit anderen Kernen in Abhängigkeit von der Molekülstruktur⁽⁸⁷⁻⁹³⁾ und läßt auf eine verzerrt tetragonal pyramidale Struktur der Komplexe 17a - d und 20a schließen.

Träte keine Symmetrieverzerrung auf, so sollten wie im Falle 16a - 16d, sowie 19a und 19d entweder keine ^{31}P - ^1H -Kopplungen auftreten oder es müßten beide Phosphoratome mit den Cyclopentadienylprotonen koppeln, was zu einer Triplettaufspaltung des C_5H_5 -Resonanzsignals führen würde⁽¹²⁾.

Aus der Schärfe der Signale ergibt sich weiterhin, daß die eingeführten neuen Liganden für den Cyclopentadienylring kein Rotationshindernis darstellen. Eine eingeschränkte Rotation sollte eine Verbreiterung des Resonanzsignals zur Folge haben⁽⁶⁷⁾.

Welche Einflüsse bei der Koordination der neuen Liganden 1a - d auf deren Strukturelemente wirksam werden, ist bei N,N-Bis(diphenylphosphino)-glycin-methylester (1a) am günstigsten festzustellen. Es besitzt eine einfache Struktur, deren einzelne Gruppen sich gegenseitig nicht sonderlich stören können und somit für Veränderungen der chem. Verschiebung in der Hauptsache das Metall mit seinen Liganden verantwortlich ist.

In den Komplexen 16a und 19a ist eine deutlich vergrößerte Abschirmung der Methylenprotonen feststellbar. Das CH_2 -Triplett ist im Gegensatz zum freien Liganden um 0.88ppm (16a) und 1.04ppm (19a) nach hohem Feld verschoben.

Bei der vom Metall weiter entfernten Methylgruppe ist dieser Einfluß fast nicht mehr zu spüren; bei den Monocarbonylen 17a und 20a wird eine Koordinationsverschiebung nach tiefem Feld festgestellt. In den ^1H -NMR-Spektren von 17a und 20a ist das CH_2 -Signal nur noch schwer, bzw. nicht mehr identifizierbar. Nach der Substitution von Kohlenmonoxid durch das Chlorid sind die beiden Phosphoratome nicht mehr äquivalent, wodurch die beiden Methylenprotonen diastereotop werden.

Als Folge ergibt sich statt des vorher einfachen, gut erkennbaren Triplettts ein kompliziertes Multiplett.

Interessant ist die Feststellung, daß grundsätzlich bei allen untersuchten N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylester-cyclopentadienyl-metall-carbonyl-chloriden die Phenylprotonensignale nach tieferem Feld verschoben werden, wobei diese Verschiebung bei den Monocarbonylen mit verzerrierter Symmetrie 17a - d und 20a geringer ausfällt, als bei den symmetrischen Dicarbonylen 16a - d und 19a. Der bei der Komplexierung sich bildende Vierring verursacht eine bestimmte Fixierung der Phenylgruppen, die Hauptursache für diese Veränderung der chemischen Verschiebung sein dürfte.

a) Diastereomere

Die diastereomeren Formen der Komplexe 17b - d unterscheiden sich in den ^1H -NMR-Spektren (Tab.6) sehr wesentlich voneinander (Abb.12, 13). Obwohl die absolute Konfiguration der Komplexe nicht bekannt ist, wird im folgenden dem diastereomeren Komplex mit dem bei höherem Feld liegenden C_5H_5 -Signal die Konfiguration R,L, dem anderen Isomeren die Konfiguration S,L zugeordnet.

Die Differenzen der diastereomeren Komponenten R,L und S,L betragen zwischen den C_5H_5 -Signalen 0.6 - 2.4Hz, zwischen den beiden CH_3 -Gruppen des L-Valinderivates 3.6 und 7.2Hz, zwischen den OCH_3 -Gruppen 6.6 und 14.4Hz, sowie zwischen der Methylgruppe des L-Alaninderivates sogar 26.4Hz.

In der Größenordnung ähnliche Werte wurden in diastereomeren Metallkomplexen mit optisch aktiven Aminophosphinen des Typs $\text{PR}_2(\text{NRR})$ ge-

funden⁽⁵⁾. Das chirale C-Atom befindet sich im Rest R.

Daß vor allem die, sich am Ende der Liganden befindlichen CH_3 -Gruppen so entscheidend durch die optische Isomerie beeinflußt werden, ist eigentlich nur mit einer räumlichen Annäherung an das metallische Asymmetriezentrum zu erklären, was auch rein qualitativ das Strukturmodell zeigt (vergl. S. 41).

Einen eindeutigen Hinweis liefern die ^1H -NMR-Spektren selbst (Tab.6). Die chemische Verschiebung der am chiralen Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen gibt uns Auskunft darüber.

Erfährt im Komplex $17b_{R,L}$ die CCH_3 -Gruppe im Vergleich zum Diastereomeren $17b_{S,L}$ eine größere Hochfeldverschiebung seines Resonanzsignals, so ist dies für die OCH_3 -Gruppe genau entgegengesetzt. Die entsprechenden L-Valinkomplexe $17d_{R,L}$ und $17d_{S,L}$ zeigen analoges Verhalten, wobei allerdings eine der beiden diastereotopen Methylgruppen, sowohl eine Überkreuzbeziehung zur OCH_3 -Gruppe, wie auch zur benachbarten Methylgruppe unterhält.

Die unterschiedlichen ^1H -NMR-Daten der diastereomeren Komplexe $17d_{R,L}$ und $17d_{S,L}$ waren für die Verfolgung ihrer kristallographischen Trennung ein unentbehrliches Hilfsmittel. Die Anteile des einen oder anderen Isomeren an einem Gemisch lassen sich leicht über die Integration der Signale, vor allem der OCH_3 -Funktion, ermitteln.

Tab.6 ^1H -NMR-Daten in τ , rel. zum int. TMS-Standard in CDCl_3

Struktur- element	C_6H_5	C_5H_5	OCH_3	NCH_2	NCH	CCH_3	CCH_3
cpMo(CO) $_3$ Cl		4.37s					
cpW(CO) $_3$ Cl		4.21s					
16a	2.4m	5.16s	6.73s	6.85t J_{PNCH}^{14}			
16b	2.55s	5.44s	6.77s		6.37m	9.83d $J_{\text{HCCH}}^{6.5}$	
16c	2.29s	5.27s	6.59s				
16d	2.3 s	5.38s	6.83s			9.5d J_{HCCH}^7	10.07d J_{HCCH}^7
17a	2.46m	5.48d $J_{\text{PMoCH}}^{2.3}$	6.6 s	6.93m			
17b _{R,L}	2.61s	5.69d J_{PMoCH}^2	6.65s			10.16d J_{HCCH}^7	
R,L:S,L =58:42	$\Delta 4.2\text{Hz}$	$\Delta 0.6\text{Hz}$	$\Delta 14.4\text{Hz}$			$\Delta 26.4\text{Hz}$	
17b _{S,L}	2.54s	5.68d J_{PMoCH}^2	6.89s			9.72d J_{HCCH}^7	
17c _{R,L}	2.5sbr	5.64d $J_{\text{PMoCH}}^{2.4}$	6.67s				
R,L:S,L =57:43		$\Delta 2.4\text{Hz}$	$\Delta 6.6\text{Hz}$				
17c _{S,L}	2.5sbr	5.6d $J_{\text{PMoCH}}^{2.4}$	6.78s				
17d _{R,L}	2.5s	5.72d $J_{\text{PMoCH}}^{2.4}$	6.97s			9.36d $J_{\text{HCCH}}^{6.5}$	10.12d $J_{\text{HCCH}}^{6.5}$
R,L:S,L =53:47		$\Delta 2.4\text{Hz}$	$\Delta 6.6\text{Hz}$			$\Delta 7.2\text{Hz}$	$\Delta 3.6\text{Hz}$
17d _{S,L}	2.1;2.6	5.68d $J_{\text{PMoCH}}^{2.4}$	6.86			9.48d $J_{\text{HCCH}}^{6.5}$	10.06d $J_{\text{HCCH}}^{6.5}$
19a	2.38m	5.11s	6.75s	7.01t J_{PNCH}^{14}			
19d	2.24sbr	5.24s	6.78			9.46d $J_{\text{HCCH}}^{6.5}$	10.04d $J_{\text{HCCH}}^{6.5}$
20a	2.55m	5.45d $J_{\text{PWCH}}^{2.3}$	6.62s				

Abk.: s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, br=breit;

Angabe der Kopplungskonstanten J in Hz

b) Optische Induktion

Die Komplexe 16a - d enthalten zwei enantiotope CO-Gruppen. Je nachdem, welches der beiden Kohlenmonoxidliganden in 17 durch das Chlorid ersetzt wird, entstehen die zueinander spiegelbildlichen Konfigurationen (R) und (S) am Metallatom.

Verläuft die intramolekulare Substitution unbeeinflusst durch den Liganden, so besteht eine Gleichverteilung der möglichen Reaktionswege und es sollte ein 1:1-Verhältnis der optischen Isomeren auftreten.

Obwohl in den Komplexen 17b - d die Asymmetriezentren am Metallatom und im optisch aktiven Liganden weit auseinanderliegen, treten asymmetrische Induktionen auf, die im Einzelfall für folgende Diastereomerenverhältnisse verantwortlich sind (Abb. 12, 13):

$17b_{R,L} : 17b_{S,L}$	$17c_{R,L} : 17c_{S,L}$	$17d_{R,L} : 17d_{S,L}$
58 : 42	57 : 43	53 : 47

Bei vergleichbaren diastereomeren Dithiocarbamatkomplexen werden ähnliche Isomerenverhältnisse festgestellt⁽⁹⁴⁾. Interessant ist, daß wie bei den entsprechenden Dithiocarbamatverbindungen⁽⁹⁵⁾ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das zum überwiegenden Isomeren gehörende C_5H_5 -Signal stets bei höherem Feld liegt.

Zur Klärung, ob sich diese Produktverhältnisse auf kinetische oder thermodynamische Kontrolle zurückführen lassen, war die Untersuchung der voneinander getrennten diastereomeren Formen notwendig.

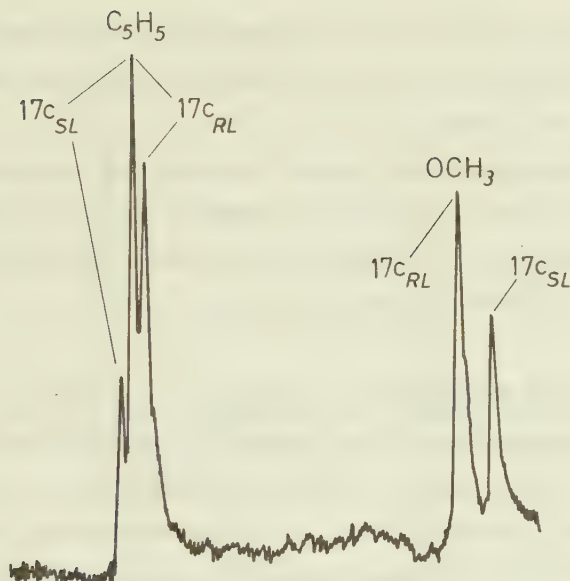


Abb.12 ^1H -NMR des Gemisches von $17c_{R,L}$ und $17c_{S,L}$ (Ausschnitt)

c) Untersuchungen an den getrennten diastereomeren Komplexen $17d_{R,L}$
und $17d_{S,L}$

1. Hochtemperaturversuche in d^8 -Toluol

Die gesättigten Lösungen der reinen Diastereomeren $17d_{R,L}$ und $17d_{S,L}$ in d^8 -Toluol werden kontinuierlich in 5°C -Schritten bis auf 110°C aufgeheizt. Ab 70°C verbreitert sich das vermessene OCH_3 -Singulett; bei 110°C ergibt sich ein breites Signal, das sich beim Abkühlen in zwei Singulettts auflöst. Läßt man die Lösung bei 110°C eine Stunde stehen, so ergibt sich beim Abkühlen das gleiche Produktverhältnis von $17d_{R,L} : 17d_{S,L} = 53:47$, in welchem die Komplexe auch nach der Darstellung vorliegen.

Geht man von der gesättigten Lösung des schwerlöslichen Komplexes $17d_{R,L}$ aus, so verändert sich nach dem Versuch an der Produktverteilung in Lösung nichts mehr.

Aus der gesättigten Lösung des leichter löslichen Diastereomeren $17d_{S,L}$ jedoch, fällt nach dem Versuch innerhalb einiger Stunden das schwerlösliche Isomere $17d_{R,L}$ aus, wodurch sich das Produktverhältnis in Lösung wieder zu Gunsten von $17d_{S,L}$ verschiebt.

2. Untersuchung des Gleichgewichts in $CDCl_3$ bei Raumtemperatur (Abb.13,14)

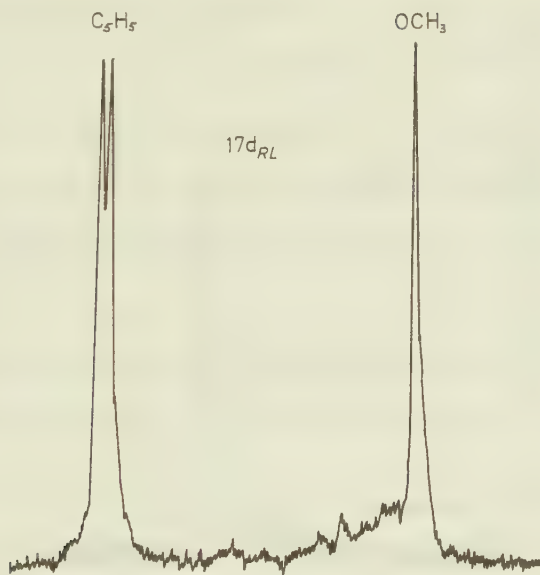
Das 1H -NMR-Spektrum der gesättigten Lösung des schwerlöslichen Komplexes $17d_{R,L}$ in $CDCl_3$ (Abb.13) zeigt bei Raumtemperatur eine allmähliche Umwandlung in den Komplex $17d_{S,L}$; nach drei Wochen hat sich das Gleichgewicht zwischen den diastereomeren Verbindungen eingestellt, wobei wiederum die schwerlösliche zur leichtlöslichen Komponente im Verhältnis von 53 : 47 vorliegt.

Bei der gesättigten Lösung des leichtlöslichen Diastereomeren $17d_{S,L}$ in $CDCl_3$ (Abb.14) stellt sich bereits nach fünf Tagen ein Gleichgewicht zwischen der R,L- und der S,L-Form ein, das nun aber 2 : 1 auf der Seite des leichtlöslichen Isomeren $17d_{S,L}$ liegt, da das sich bildende schwerlösliche $17d_{R,L}$ durch Überschreiten der Löslichkeitsgrenze kontinuierlich in dunkelroten kubischen Kristallen ausfällt. Die Gesamtkonzentration der Lösung nimmt im entsprechenden Maße ab. Dieses Verhältnis dokumentiert, daß bei Raumtemperatur der Komplex $17d_{R,L}$ schneller aus der Lösung ausfällt als er aus $17d_{S,L}$ nachgebildet werden kann.

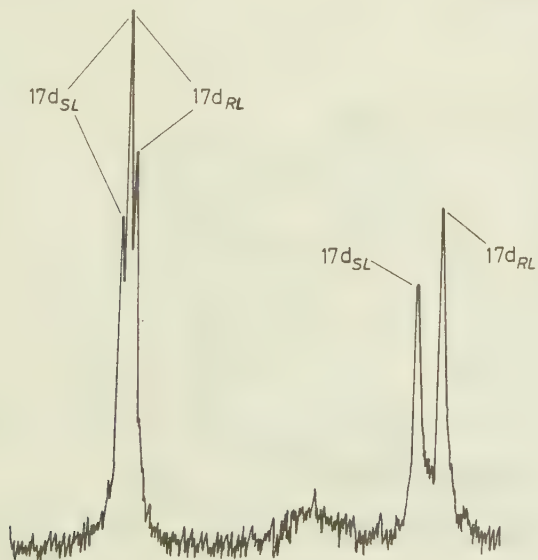


Das stabile Verhältnis von 53 : 47 kann sich erst dann ausbilden, wenn beide Komponenten in Lösung bleiben.

Abb. 13 ^1H -NMR von $17\text{d}_{\text{R,L}}$ in CDCl_3

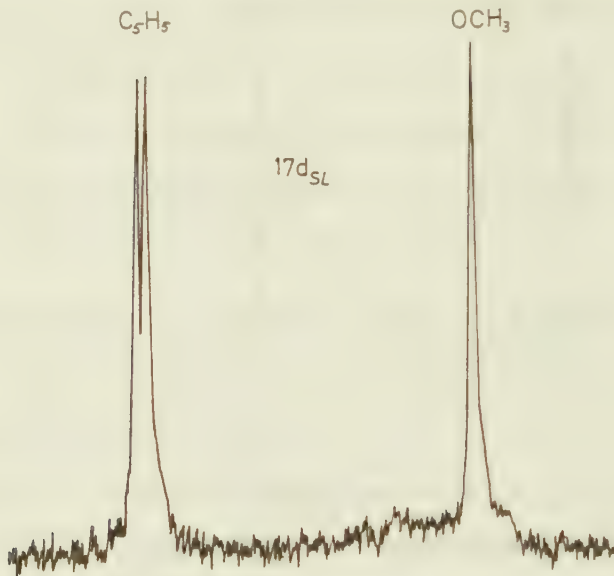


a) frisch bereitete Lösung

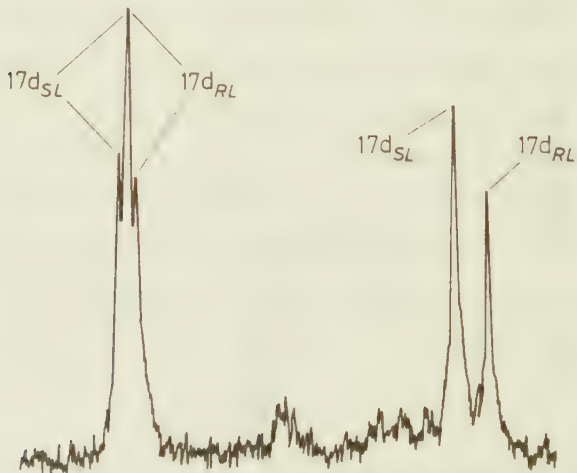


b) Lösung nach drei Wochen bei Raumtemperatur

Abb. 14 ^1H -NMR-Spektrum von $17\text{d}_{\text{S,L}}$ in CDCl_3



a) frisch bereitete Lösung



b) Lösung nach fünf Tagen bei Raumtemperatur

Aus diesen Untersuchungen läßt sich erkennen, daß die Zusammensetzung des Diastereomergemisches direkt nach der Darstellung der Komplexe $17d_{R,L}$ und $17d_{S,L}$ dem thermodynamischen Gleichgewicht der Endprodukte entspricht.

Die Energie E_1 , die zugeführt werden muß, um im Komplex $16d$ das Kohlenmonoxid zu substituieren (vergl.S.36,37), ist nämlich bedeutend größer als die zur Umwandlung der R,L- in die S,L-Form (oder umgekehrt) benötigte Energie E_2 (Abb.15).

Gleiches ist auch von den Komplexen $17b$ und $17c$ anzunehmen, da deren Produktverhältnisse auch über einen längeren Zeitraum selbst bei Temperaturerhöhung nicht verändert werden. Dies allein stellt aber noch keinen sicheren Beweis dar.

In unseren Komplexen $17b - d$ bezieht sich also die sich ergebende optische Induktion auf die thermodynamische Stabilität der einzelnen Diastereomeren.

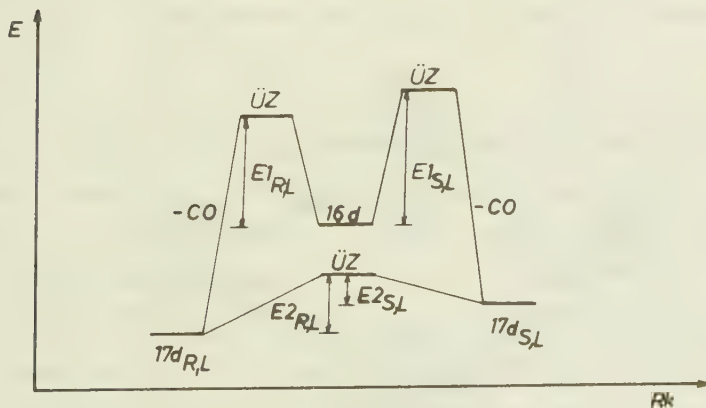


Abb.15 Energieschema über Darstellung und Umwandlung von $17d_{R,L}$ und $17d_{S,L}$

d) Epimerisierung

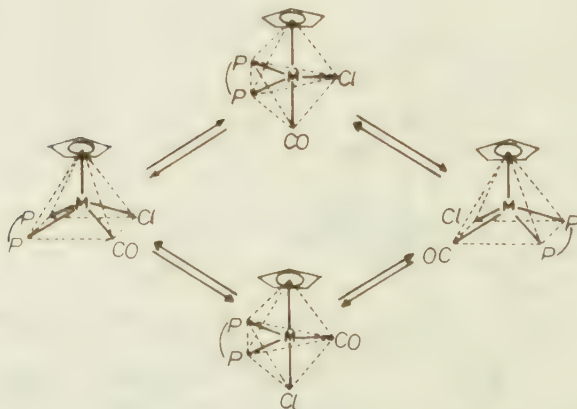
Die diastereomeren Komplexe $17d_{R,L}$ und $17d_{S,L}$ wandeln sich in Lösung schon bei Raumtemperatur durch Konfigurationsänderung am Metallatom ineinander um. Da unter den gegebenen Reaktionsbedingungen der Weg zurück über den Ausgangskomplex 16d ausscheidet (irreversible CO-Abspaltung), sind grundsätzlich noch zwei verschiedene Mechanismen zu erörtern, die in unserem Falle zu Konfigurationsänderungen führen würden⁽⁹⁶⁾.

1. Ein dissoziativer Mechanismus,

d.h. der intermolekulare Austausch eines Liganden. Dieser Mechanismus ist aber auf Grund von eingehenden Untersuchungen an ähnlichen Systemen recht unwahrscheinlich⁽⁹⁷⁾.

2. Ein intramolekularer Mechanismus,

ähnlich eines Berry-Pseudorotationsprozesses⁽⁹⁸⁾ über eine trigonale Bipyramide, in der sowohl Cl als auch CO die axiale Position einnehmen kann.



Es ist anzunehmen, daß die Epimerisierung der tetragonal-pyramidalen Molybdänkomplexe $17d_{R,L}$ und $17d_{S,L}$ wie bei einer Vielzahl ähnlicher, bereits untersuchter Verbindungen nach diesem intramolekularen Mechanismus und einem Zeitgesetz 1.Ordnung abläuft^(86,97,99-103).

5.5.3. ^{31}P -NMR-Daten (Tab.7)

Die Koordination der Phosphinamine 1a - d verursacht grundsätzlich eine Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Signale. Die Substitution eines Kohlenmonoxids in 16a und 16c durch das elektronegative Chlorid bewirkt in 17a und 17c eine weitere Verschiebung der Phosphorresonanzsignale nach tiefem Feld.

Durch die verschiedenen Liganden, Kohlenmonoxid und Chlorid, in 17a-17d werden die beiden Phosphoratome ungleich, wobei ein Phosphoratom (höchstwahrscheinlich das zum Chlorid transständige Phosphoratom) eine entschieden größere Tieffeldverschiebung erfährt (17.0 - 24.9ppm) als das andere. Die Kopplungskonstanten J_{PP} erreichen Werte zwischen 114,2 und 124Hz.

Die diastereomeren Komponenten R,L und S,L der Komplexe 17b - d zeigen sehr unterschiedliche ^{31}P -Signale (Abb.15,16). Die größten Unterschiede werden zwischen $17d_{R,L}$ und $17d_{S,L}$ sichtbar, also den Komplexen, die auch die größten Löslichkeitsunterschiede aufweisen und sich deshalb sehr leicht trennen lassen.

Bemerkenswert ist, daß beim Übergang von der R,L- in die S,L-Form aller Komplexe 17b - d, das bei höherem Feld liegende ^{31}P -Signal tieffeld verschoben, das bei tieferem Feld liegende Signal hochfeld verschoben wird. Bei den R,L-Komponenten der Komplexe 17b - d sind also

die beiden Phosphorsignalgruppen jeweils am weitesten voneinander entfernt (Abb.15,16).

In 17b sind sogar die auftretenden Kopplungskonstanten bei der R,L- und der S,L-Form geringfügig(2Hz) voneinander verschieden.

Das ^{31}P -Signal im Wolframkomplex 19a zeigt eine geringfügige Hochfeldverschiebung relativ zum freien Liganden 1a, was aber möglicherweise auf Lösungsmiteleinflüsse zurückzuführen ist. Ansonsten verhalten sich die Wolframkomplexe 19d und 20a analog den entsprechenden Molybdänverbindungen, auch wenn die Tieffeldverschiebungen geringer ausfallen und die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten kleinere Werte annehmen.

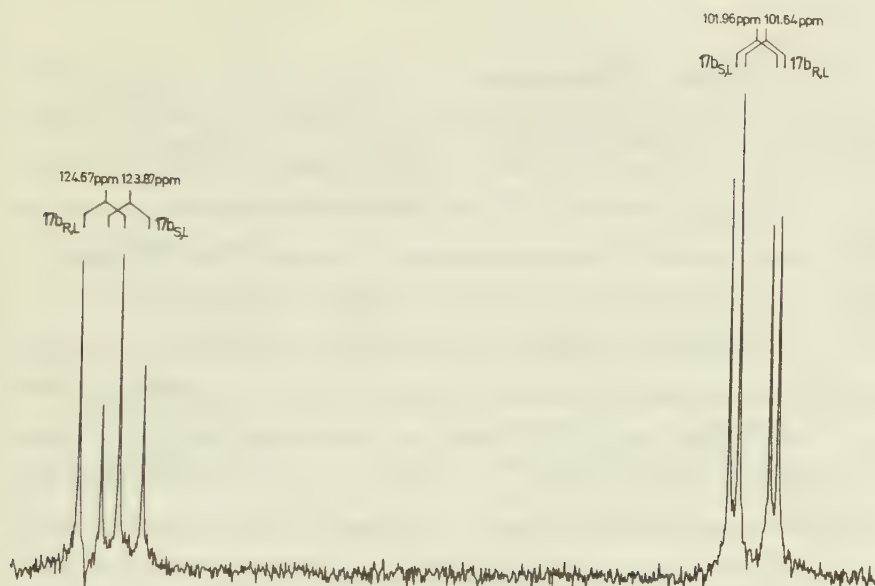


Abb.15 Fourier Transform ^{31}P -NMR von 17b (Gemisch von R,L + S,L)

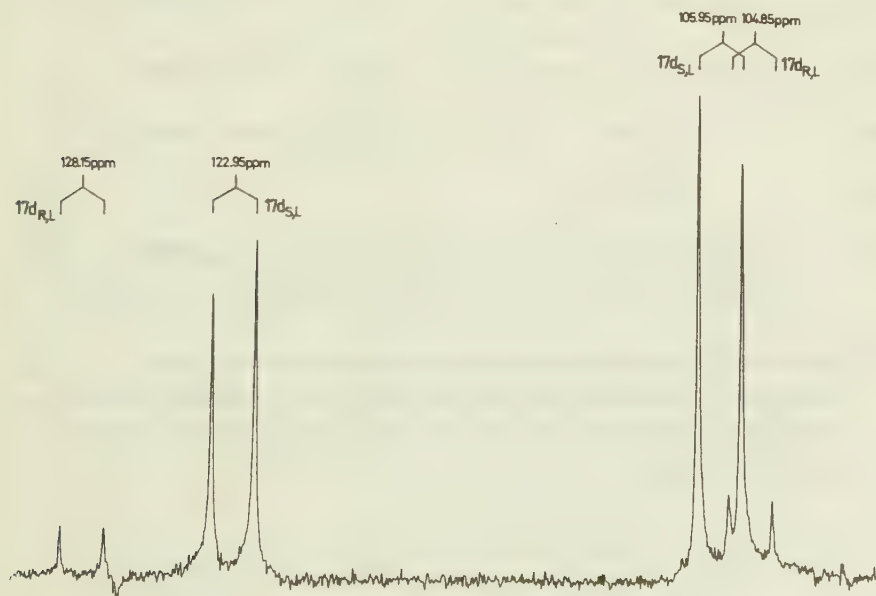


Abb.16 Fourier Transform ^{31}P -NMR von 17d_{S,L} mit geringen Anteilen von 17d_{R,L}

Tab.7 ^{31}P -NMR-Daten^{a)}

Verb.	Chem. Verschiebung [ppm]			Kopplungs- konst. [Hz] ^{b)}	Lösungsmittel
16a	95.2s				$\text{CDCl}_3 / 20\% \text{C}_6\text{D}_6$
16c	101.78s				CH_2Cl_2
17a	103.3d	$\Delta 24.9$	128.2d	$J_{\text{PP}^*} = 118$	CH_2Cl_2
17b _{R,L}	101.64d $\Delta 0.32$	$\Delta 23.03$	124.67d $\Delta 0.8$	$J_{\text{PP}^*} = 114.2$	$\text{CDCl}_3 / 20\% \text{C}_6\text{D}_6$
17b _{S,L}	101.96d	$\Delta 21.91$	123.87d	$J_{\text{PP}^*} = 116.2$	$\text{CDCl}_3 / 20\% \text{C}_6\text{D}_6$
17c _{R,L}	106.6d $\Delta 0.4$	$\Delta 24.1$	130.7d $\Delta 1.9$	$J_{\text{PP}^*} = 118$	CH_2Cl_2
17c _{S,L}	107.0d	$\Delta 21.8$	128.8d	$J_{\text{PP}^*} = 118$	CH_2Cl_2
17d _{R,L}	104.85d $\Delta 1.1$	$\Delta 23.3$	128.15d $\Delta 5.2$	$J_{\text{PP}^*} = 124$	$\text{CDCl}_3 / 20\% \text{C}_6\text{D}_6$
17d _{S,L}	105.95d	$\Delta 17.0$	122.95d	$J_{\text{PP}^*} = 124$	$\text{CDCl}_3 / 20\% \text{C}_6\text{D}_6$
19a	63.0s			$J_{\text{WP}} = 214.4$	$\text{CDCl}_3 / 20\% \text{C}_6\text{D}_6$
19d	65.9s				CH_2Cl_2
20a	73.72d	$\Delta 19.0$	92.72d	$J_{\text{PP}^*} = 77.4$	$\text{CDCl}_3 / 20\% \text{C}_6\text{D}_6$

a) Alle in CH_2Cl_2 gelösten Verbindungen wurden mit dem Gerät Varian HA-100 vermessen; δ -Werte mit H_3PO_4 als externem Standard. Die anderen Meßdaten wurden mit dem Gerät Bruker WP-200 ermittelt.

b) ^1H rauschentkoppelt

5.5.4. CD - Spektren

Ein Cotton-Effekt ist an die Anwesenheit eines Chromophors gebunden. Ist dieser Chromophor chiral, so zeigen die optischen Isomeren (R) und (S) entgegengesetzte Cotton-Effekte⁽¹⁰⁴⁾. Auf Grund dieser Feststellungen ermöglicht uns die CD-Spektroskopie eine sichere Aussage über das Vorliegen von Diastereomeren, falls die Art und die Konfiguration der Substituenten im verwendeten Meßbereich nahezu keinen Einfluß auf die Lage und das Vorzeichen des Cotton-Effektes haben⁽⁶⁹⁾. In Abb.17 sind die CD-Spektren der Komplexe $17d_{R,L}$ und $17d_{S,L}$ einander gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, daß die beiden Komponenten des Diastereomerenpaares, die sich nur in der Konfiguration am Metallatom unterscheiden, nahezu spiegelbildliche CD-Spektren aufweisen, da die optische Aktivität in erster Linie vom Metallchromophor bestimmt wird^(5,68,105).

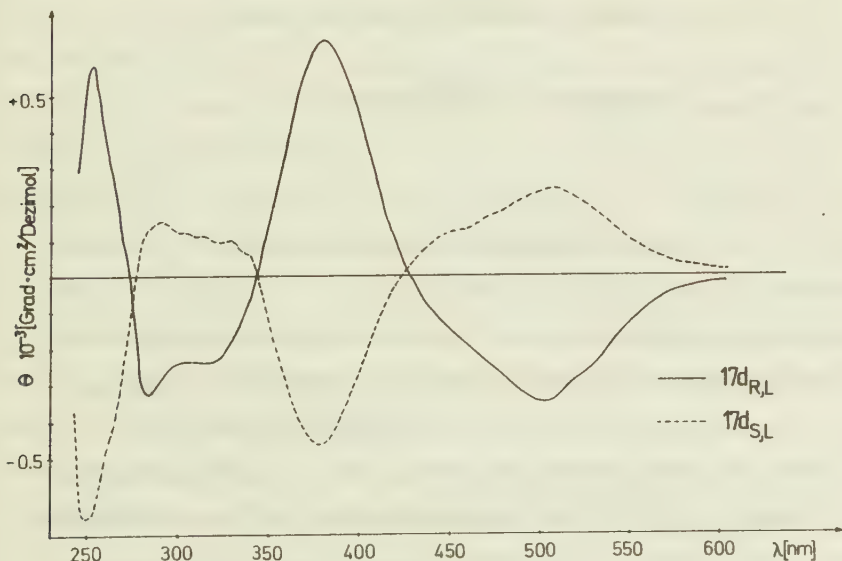


Abb.17 CD-Spektren von $17d_{R,L}$ und $17d_{S,L}$ in $CDCl_3$ bei $20^\circ C$

5.6. Zum Reaktionsmechanismus

Die Substitution von Halogen oder Kohlenmonoxid in den Derivaten von $\text{cpM}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit einer Vielzahl von Donorliganden ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten⁽⁶³⁾.

Dabei wird allgemein festgestellt, daß die unter thermischen Bedingungen isolierten Substitutionsprodukte sowohl von der Basizität und π -Akzeptoreigenschaft des eintretenden Liganden, als auch vom beteiligten Halogen und dem Zentralatom abhängig sind.

Kinetische Studien der thermischen Substitutionsreaktion von $\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit verschiedenen Phosphorliganden sind von Mawby und White^(106,107) durchgeführt worden. Dabei wird für die Reaktion ein dissoziativer Mechanismus vorgeschlagen. Die CO-Abspaltung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.



Fischer und Moser⁽⁶⁴⁾ dagegen fanden, daß die Nucleophile NH_3 und N_2H_4 den Chloroliganden verdrängten und ausschließlich die ionischen Produkte $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{L}]\text{Cl}$ ergaben.

Diese Ergebnisse stehen aber nicht in direktem Widerspruch zueinander, sondern dokumentieren nur die Abhängigkeit des Reaktionsmechanismus von der nucleophilen Aktivität des verwendeten Liganden.

Mit Bis(diphenylphosphino)ethan wird hauptsächlich das ionische Produkt $[\text{cpMo}(\text{CO})_2\text{diphos}]\text{Cl}$, in geringen Ausbeuten der kovalente Komplex $\text{cpMo}(\text{CO})\text{diphosCl}$ und der verbrückte Komplex $[\text{cpMo}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2-\mu\text{-diphos}$

gefunden⁽⁶⁶⁾. Das Bis(diphenylphosphino)ethan verdrängt im zweiten Reaktionsschritt in einer intramolekularen Substitution (II→III) rasch das Halogen (Abb.18). Trotzdem ist die Stabilität des Neutralkomplexes II noch groß genug, um mit überschüssigem I den verbrückten Komplex V zu bilden. Beim ionischen Diphosphinkomplex III wird bereits unter dem Einfluß von Bis(diphenylphosphino)ethan die Metall-Kohlenstoff-Bindung der Carbonylfunktion so weit labilisiert, daß schon zum Teil unter thermischen Bedingungen eine intramolekulare nucleophile Substitution durch das Chlorid unter CO-Abspaltung erfolgt.

Wird zur Umsetzung ein Diphosphin mit bedeutend schwächeren σ -Donoreigenschaften wie z.B. $(PF_2)_2NCH_3$ verwendet, so ist dieses nicht mehr in der Lage unter thermischen Bedingungen nach einfacher Substitution des Kohlenmonoxids in einer Folgereaktion das Halogen zu verdrängen. Es kann nur der einzähnige Diphosphinkomplex II isoliert werden⁽¹³⁾. Andererseits wird durch die starke π -Rückbindung dieses Liganden die Metallcarbonylbindung soweit geschwächt (ν_{CO} in Pentan: 2026cm^{-1} und 1937cm^{-1}), daß beim Bestrahlen der carbonylfreie Komplex VI erhalten werden kann⁽¹³⁾.

Vergleicht man die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung unserer N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylester 1a - d mit $cpMo(CO)_3Cl$ mit den unter gleichen Bedingungen erhaltenen Verbindungen von diphos und $(PF_2)_2NCH_3$, so sind unsere Liganden 1a - d in ihren Eigenschaften genau zwischen diesen einzuordnen.

Aus diesem Grund führt der Reaktionsweg für die Umsetzung von I mit den Liganden 1a - d über das Zwischenprodukt II bei 70°C zur Verbin-

dung III, bei 110°C zu Komplex IV. Die Zwischenstufe II ist zu instabil, als daß sie isoliert werden könnte.

Zur Bildung eines carbonylfreien Komplexes VI sind die π -Akzeptoreigenschaften der Liganden 1a - d zu schwach.

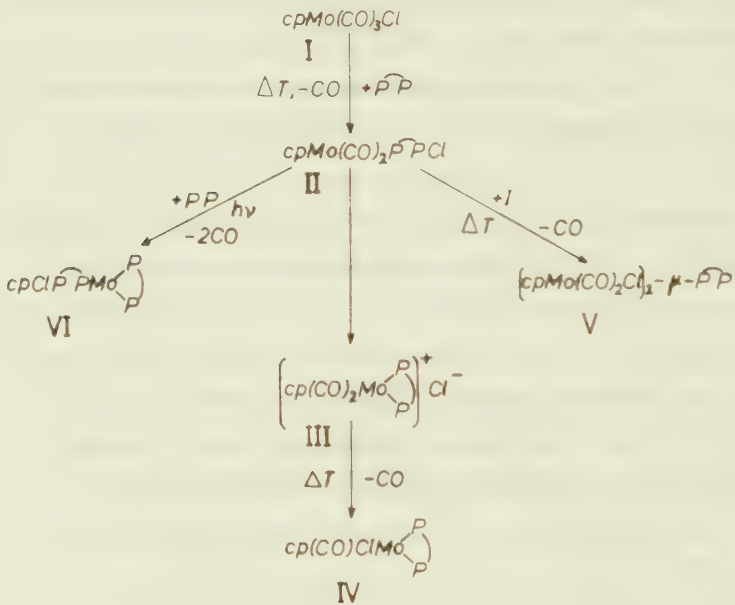


Abb.18 Mögliche Reaktionswege der Umsetzung von $\text{cpMo(CO)}_3\text{Cl}$ mit Diphosphinen

C. Reaktionen am freien und koordinierten N,N-Bis(diphenylphosphino)-glycin-methylester (1a)

1. Spaltung der P-N-Bindung

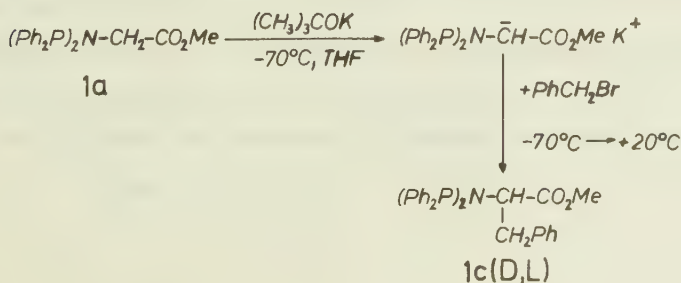
Am freien Liganden 1a erfolgt in Benzol oder Methanol mit HCl rasch und quantitativ die Spaltung der P-N-Bindung unter Rückbildung des Glycin-methylester-hydrochlorids. Als Nachweis genügte das IR-Spektrum und der exakte Schmelzpunkt.

Unter analogen Bedingungen läßt sich die P-N-Bindung am koordinierten 1a des Komplexes 4a mit HCl nicht öffnen. Durch Umsetzung mit Trimethylsilyl-Jodid wird die P-N-Bindung aber auch des koordinierten 1a gespalten (siehe C.4.).

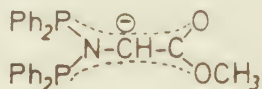
2. Alkylierung am Methylenkohlenstoff

Die Umsetzung von 1a mit Kalium-tert.-butylat in THF und Alkylierung mit Benzylbromid führt über das α -Aminocarbanion zum Derivat des Phenylalanins (Racemat von 1c).

Das Alkylierungsprodukt von 1a ist nach den IR- und NMR-Spektren völlig identisch mit dem auf direktem Weg (Umsetzung von L-Phenylalanin-methylester-hydrochlorid mit Chlordiphenylphosphin) erhaltenen 1c.



Bemerkenswert ist, daß sich wie mit N-[Bis(alkylthio)methylen]- α -aminosäureestern⁽¹⁰⁸⁾ ausschließlich Monoalkylierung erfolgt. Die leichte Alkylierung läßt sich auf die durch Konjugation mit der $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}$ -Gruppierung erhöhte Stabilität des Carbanions zurückführen.



Damit eröffnet sich ein neuer allgemeiner Weg zum Aufbau höherer α -Aminosäuren aus 1a unter Verwendung der Diphenylphosphinreste als Aminoschutzgruppe, die sich mit HCl leicht spalten läßt.

Versuche zur Alkylierung von koordiniertem 1a in den Verbindungen 2a und 11a führten zur teilweisen Zersetzung der Komplexe; eine Alkylierung konnte nicht festgestellt werden.

3. Reduktion des Esters zum Alkohol

Die Behandlung des koordinierten 1a des Komplexes 4a mit 2,5fachem Überschuß an etherischer Lithiumaluminiumhydridlösung führt nach anschließender Hydrolyse quantitativ zum entsprechenden Alkohol $(\text{CO})_4\text{W}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

Sowohl im IR-, wie im NMR-Spektrum sind die charakteristischen Esterabsorptionen verschwunden. Das IR-Spektrum in Cyclohexan zeigt eine Tetracarbonylverbindung, deren νCO -Banden relativ zur Ausgangsverbindung 4a () nur geringfügig nach tieferem Feld verschoben sind.

νCO in Cyclohexan:	2020cm^{-1}	1926cm^{-1}	1907cm^{-1}
	(2022)	(1929)	(1908)

Obwohl die C-, H- und N-Analysen recht gut mit den berechneten Werten übereinstimmen, ist der Unterschied zum Ausgangskomplex 4a zu gering, um entscheidende Beweiskraft zu haben.

Mit Hilfe der Massenspektroskopie kann aber der eindeutige Nachweis geführt werden. Bezogen auf das intensivste Signal (größte Häufigkeit des Wolframisotops 184) erscheint im Massenspektrum das Molekülion beim berechneten Wert von 725. Neben dem Molekülion ist der sukzessive Verlust der vier CO-Gruppen und von H₂O gut erkennbar.

Setzt man dagegen den freien Liganden 1a mit einer äquimolaren etherischen Lösung von LiAlH₄ um, so tritt sofort intensiver Phosphingeruch auf. Es wird also neben der Esterfunktion auch die P-N-Bindung angegriffen. Ein definiertes Produkt konnte nicht isoliert werden.

4. Versuche zur Hydrolyse des Esters

Weder am freien noch am koordinierten 1a führten die gängigen Methoden der säure- oder basenkatalysierten Hydrolyse zum gewünschten Erfolg. Gegenüber der Verseifung mit Natriumhydroxid verhielt sich 1a vollkommen inert. Bei der säurekatalysierten Hydrolyse mit Trifluoressigsäure reagierte zwar 1a, es konnte aber kein einheitliches, esterfreies Produkt erhalten werden. Eine spezielle Methode zur Spaltung von Estern mit Trimethylsilyl-Jodid^(109,110) führt deshalb nicht zum Erfolg, weil sowohl im freien wie im koordinierten 1a zuerst die P-N-Bindung gespalten wird, ehe ein Angriff an der Esterfunktion erfolgt. Dies läßt sich NMR-spektroskopisch leicht verfolgen.

Nach Zugabe von etwas überschüssigem (CH₃)₃SiJ zu den CDCl₃-Lösungen

von 1a und 4a verschwindet das durch die beiden äquivalenten Phosphoratome hervorgerufene Triplett der Methylenprotonen augenblicklich. Während bei der Umsetzung mit freiem 1a nach Zugabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ sofort Phosphingeruch auftritt, ist dies beim koordinierten 1a nicht der Fall, da die abgespaltenen Phosphinreste weiterhin am Metall koordiniert bleiben.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

I. Vorbemerkungen1) Arbeitsmethodik

Alle Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Schlenkrohren ausgeführt. Die frisch destillierten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die photochemischen Reaktionen wurden mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150) im Quarztauchrohr mit Wasserkühlung durchgeführt. Abgespaltenes Kohlenmonoxid wurde in einer pneumatischen Wanne aufgefangen.

2) Physikalische Messungen

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

IR: Perkin-Elmer-Doppelstrahlphotometer Modell 325

¹H-NMR: Varian A 60 und HA 100

³¹P-NMR: Varian HA 100 und Bruker WP 200

CD: Cary 60 Spektropolarimeter

MS: Varian CH 7

Mol-Massebestimmung: Mechrolab Dampfdruckosmometer

Optische Drehwerte: Polarimeter der Fa. Zeiss

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Schmelzpunktapparat nach Tottoli

Die Durchführung der C-, H- und N-Elementaranalysen erfolgte im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für anorganische Chemie der Universität München.

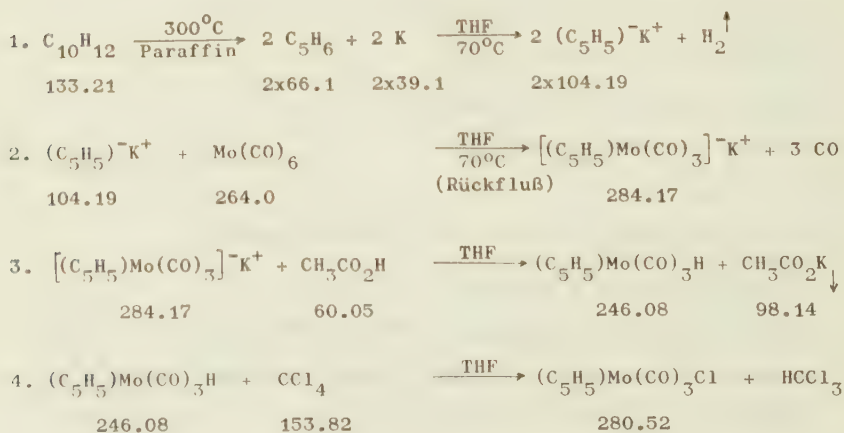
3) Ausgangsverbindungen

Die α -Aminosäure-methylester-hydrochloride wurden aus den entsprechenden Aminosäuren dargestellt⁽¹¹¹⁾.

Zur Darstellung der N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylester verwendete man frisch unter Stickstoff destilliertes Triethylamin und Chlordiphenylphosphin. Die N_2 -Atmosphäre ist in diesem Fall nur bis zur Abtrennung des Triethylamin-hydrochlorids notwendig.

Die Tetracarbonylnorbornadienkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram wurden zunächst nach bekannten Methoden⁽¹¹²⁾, später einfacher durch Bestrahlen der Hexacarbonyle mit einem vierfachen Überschuß von 2,5-Norbornadien in THF und nach Abziehen des überschüssigen Liganden im Hochvak. durch Heraussublimieren aus dem Rückstand gewonnen.

$cis-MCl_2(Ph_2PCl)_2$ ($M=Pt, Pd$)⁽³⁾, $(\pi-C_7H_8)Mo(CO)_3$ ⁽¹¹³⁾, $Mn(CO)_5Br$ ⁽⁴¹⁾ und $[Rh(COD)Cl]_2$ ⁽¹¹⁴⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Zur Darstellung von $(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ ⁽¹¹⁵⁾ wurde folgendes verbesserte Verfahren angewendet.



1. In einen 250 ml Dreihalskolben mit 100 ml auf 300°C vorgeheiztem Paraffin werden ca. 30 ml dimeres Cyclopentadien aus einem Tropftrichter mit abspernbarem Druckausgleich langsam zugetropft.

Das gecrackte Cyclopentadien wird gleich über eine Kolonne destilliert und tropft nach Abkühlung in einen 1 l Dreihalskolben (Rückflußkühler) mit einer gerührten Suspension von 7.82 g (0.2 mol) flüssigem Kalium in 70°C heißem THF (300 ml).

Gegen Ende der Reaktion ist es notwendig, nach jedem Tropfen dimeren Cyclopentadiens abzuwarten, bis an den flüssigen Kaliumkügelchen kein Wasserstoff mehr entsteht, ehe man weiter zutropft. Auf diese Weise läßt sich die Reaktion ohne Überschuß von Cyclopentadien quantitativ bis zum Verbrauch des gesamten Kaliums durchführen.

Zeitdauer ca. 3 1/2 Std.

2. Nach Wegnahme der Crackvorrichtung werden 52.8 g (0.2 mol) Molybdänhexacarbonyl zugegeben und unter Rückfluß mindestens 12 Stunden (über Nacht) gerührt. (Ölbadtemperatur 80°C).

3. In die abgekühlte Lösung werden nun 18 g (0.3 mol) Eisessig gegeben und wieder mindestens 12 Stunden (über Nacht) gerührt. Das sich bildende Acetat fällt zum größten Teil aus und wird mit etwas N₂-Überdruck abgefritten. Diese Prozedur muß sehr vorsichtig geschehen, um ein Verstopfen der Fritte durch den feinen Acetatniederschlag zu vermeiden.

4. Das Filtrat, das neben (C₅H₅)Mo(CO)₃H noch Verunreinigungen von Acetat und Mo(CO)₆ enthält, wird nun in einen Überschuß von 50 ml kaltem (-18°C) CCl₄ getropft. Diese THF/CCl₄-Lösung wird jetzt im

Hochvakuum auf ca. 100 ml eingeengt, wobei das Cyclopentadienylmolybdäntricarbonylchlorid in dunkelroten Kristallen ausfällt.

Nach Zugabe von 300 ml Pentan wird das Chlorid abgefrittet und noch mehrmals mit Pentan gewaschen (Verunreinigungen von Mo(CO)_6 lösen sich in Pentan) und am Hochvak. getrocknet. Dieses noch mit Acetat verunreinigte Chlorid ist in trockenem Zustand monatelang ohne größere Schutzvorkehrung stabil. Absolut rein erhält man das Chlorid durch Umkristallisieren aus Aceton/ H_2O unter N_2 . Das Chlorid wird in Aceton gelöst und mit bestickstofftem H_2O gefällt (Acetat geht in Lösung). Es muß nach Zugabe von H_2O rasch abgefrittet werden, da die Verbindung sich in H_2O langsam zersetzt. Nach Trocknen am Hochvakuum über mehrere Stunden ergibt sich ein absolut sauberes, feinkristallines, hellrotes $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo(CO)}_3\text{Cl}$.

Ausbeute bezogen auf Mo(CO)_6 : 70%

$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo(CO)}_3\text{Cl}$	Ber.:	C 34.25	H 1.8
(280.52)	Gef.:	C 34.37	H 1.94

IR-Daten:	νCO fest in KBr:	2043	1972	1935 cm^{-1}
	νCO gelöst in CHCl_3 :	2058	1983	1935sh cm^{-1}

^1H -NMR-Daten: chem. Verschiebung von C_5H_5 in τ relativ zum internen TMS-Standard: 4.37

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W(CO)}_3\text{Cl}$ wurde analog dargestellt; die erzielbaren Ausbeuten fallen dabei aber um ca. 20% geringer aus.

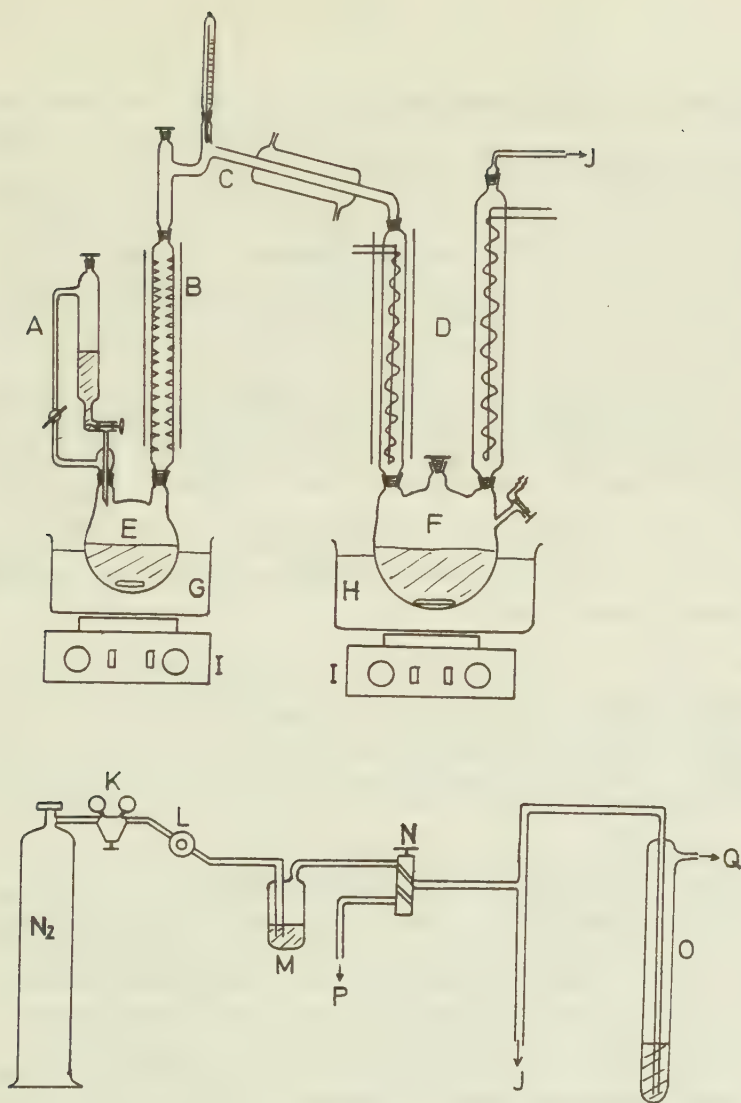


Abb. 19 Apparatur zur Darstellung von $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

A=Tropftrichter mit absperrbarem Druckausgleich und Younghahn;
 B=Vigreuxkolonne mit Alufolie ummantelt; C=Destillierbrücke;
 D=Rückflußkühler(möglichst aus Kupfer) mit Teflondichtungen;
 E=250ml Zweihalskolben; F=1l Dreihalskolben mit Younghahn;
 G=Ölbäd(300°C); H=Ölbäd(80°C); I=Magnetrührer; J=Verbindung der
 Stickstoffanlage zur Apparatur; K=Druckminderer; L=Campinggasdruck-
 minderer(40 Torr); M=Hg-Ventil, Eintauchtiefe 40mm!; N=Dreiwegehahn;
 M=Hg-Ventil ca.1m lang; P=Anschluß zur Vakuumpumpe; Q=Anschluß zum
 Abzug.

II. Darstellung der Titelliganden 1a - e

1a: N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester

3.75 g (30 mmol) Glycinmethylester-hydrochlorid in 100 ml Chloroform werden mit 12.6 ml (90 mmol) Triethylamin versetzt. Unter kräftigem Rühren werden dann langsam 10.8 ml (60mmol) Chlordiphenylphosphin zugetropft. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemp. wird die jetzt gelbe Lösung bis zur Trockne eingeengt und zur Abtrennung des Triethylamin-hydrochlorids mit 150 ml Wasser 30 min stark gerührt. Die Lösung wird dekantiert und der verbleibende ölige Rückstand in 200 ml Ethanol bis zur Kristallisation gerührt. Farblose Kristalle, die mit 50 ml Ethanol gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden. Ausbeute 70%.

Schmp. 120°C

Molmasse: 455 (in CHCl_3)

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{P}_2$	Ber.: C 70.89 H 5.51 N 3.06
(457.5)	Gef.: C 70.69 H 5.22 N 3.19

1b: N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-alanin-methylester

Zur Suspension von 4.17 g (30 mmol) L-Alaninmethylester-hydrochlorid in 100 ml Toluol werden zunächst 12.6 ml (90 mmol) Triethylamin, nach 6 min starkem Rühren langsam 10.8 ml (60 mmol) Chlordiphenylphosphin zugetropft. Nach 1 d Rühren bei Raumtemp. wird die entstandene gelbe Suspension abgefrittet und der Rückstand (Triethylamin-hydrochlorid) mit 50 ml Toluol ausgewaschen. Das Filtrat wird im Hochvak. bis zur Trockne eingeengt, das gebildete braune Öl in 100 ml Ether aufgenommen und vom verbleibenden braunen Niederschlag abgefrittet. Nach Abziehen des Ethers wird der

ölige Rückstand in 150 ml Methanol bis zur Kristallisation stark gerührt. Die farblosen Kristalle werden mit Methanol gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausbeute 60%.

Schmp. 119°C

$C_{28}H_{27}NO_2P_2$	Ber.:	C 71.03	H 6.17	N 2.96
(473.5)	Gef.:	C 70.78	H 5.95	N 2.97

1c: N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-phenylalanin-methylester

Darstellung analog 1b; Reaktionsdauer 3 Wochen, Ausbeute 52%.

Schmp. 149°C

$C_{34}H_{31}NO_2P_2$	Ber.:	C 74.57	H 5.71	N 2.56
(547.6)	Gef.:	C 73.74	H 5.84	N 3.0

1d: N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester

Zur Lösung von 5.16 g (30 mmol) L-Valinmethylester-hydrochlorid in 150 ml Chloroform werden 12.6 ml (90 mmol) Triethylamin gegeben; nach 10 min Rühren läßt man 10.8 ml (60 mmol) Chlordiphenylphosphin langsam zutropfen. Nach 1 d Rühren bei Raumtemp. wird die entstandene gelbe Lösung zur Trockne eingeengt, der ölige Rückstand 30 min mit 150 ml Wasser stark gerührt. Nach Abtrennen der wäßrigen Triethylamin-hydrochlorid-Lösung wird das verbleibende Öl mit 300 ml Ether versetzt und bis zu Kristallisation gerührt. Die farblosen Kristalle werden aus heißem Aceton umkristallisiert. Ausbeute 55%.

Schmp. 182-183°C (i.Vak.)

Molmasse: 501 (in $CHCl_3$)

$C_{30}H_{31}NO_2P_2$	Ber.:	C 72.13	H 6.26	N 2.81
(499.6)	Gef.:	C 71.89	H 6.17	N 2.81

1e: N,N-Bis(diphenylphosphino)-DL-methionin-methylester

6.0 g (30 mmol) DL-Methioninmethylester-hydrochlorid werden in 150 ml Toluol sehr fein suspendiert, dann werden nacheinander 12.6 ml (90 mmol) Triethylamin und 10.8 ml (60 mmol) Chlordiphenylphosphin zugegeben. Nach 1 d Rühren bei Raumtemp. wird die gelbe Suspension abgefrittet und mit 50 ml Toluol gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das verbleibende gelbbraune Öl in 20 ml Methanol aufgenommen, bis zum Gefrierpunkt abgekühlt und der angefallene farblose Niederschlag beim Auftauen kalt abgefrittet und im Hochvak. getrocknet. Ausbeute 51%. Schmp. 148-150°C

$C_{30}H_{31}NO_2P_2S$ Ber.: C 67.78 H 5.88 N 2.63
(531.6) Gef.: C 67.28 H 6.0 N 2.60

III. Darstellung der Komplexe 2 - 212a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']tetracarbo-
nylchrom(O)

a) Die Lösung von 0.13 g (0.5 mmol) $C_7H_8Cr(CO)_4$ und 0.23 g (0.5 mmol) 1a in 5 ml Methylenchlorid wird bei 40°C 6 h gerührt, wobei sie sich rot färbt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des freigesetzten Norbornadiens bei 40°C im Hochvak. wird das verbleibende rote zähflüssige Öl durch Rühren in Pentan zur Kristallisation gebracht. Die gelben Kristalle werden mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausbeute 90%.

Schmp. 151-153°C (Zersetzung)

Molmasse: 618 (in $CHCl_3$)

$C_{31}H_{25}CrNO_6P_2$ Ber.: C 59.91 H 4.05 N 2.25
(621.4) Gef.: C 60.26 H 4.4 N 2.24

b) 0.22 g (1 mmol) Hexacarbonylchrom werden in 90 ml THF bis zur Abspaltung von 22.5 ml (1 mmol) CO bestrahlt (ca. 30 min). Nach Zugabe von 0.46 g (1 mmol) 1a wird nach weiteren 30 min Bestrahlung wieder 1 mmol Kohlenmonoxid freigesetzt. Auch bei längerer Bestrahlung wird dann kein CO mehr abgespalten. Die nun rötliche THF-Lösung wird in einer Fritte durch eine 1 cm starke Al_2O_3 (neutral)-Schicht filtriert, dann bei 30°C bis zur Trockne eingeengt und in Methylenchlorid aufgenommen. Die Fällung mit Pentan liefert ein gelbes Pulver. Ausbeute 80%.
Analyse: gef. C 61.88 H 4.37 N 2.20

3a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']tetracarbonylmolybdän(0)

Die Lösung von 0.23 g (0.76 mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ und 0.35 g (0.76 mmol) 1a in 10 ml Methylenchlorid wird 3 h gerührt, wobei die Gelbfärbung intensiver wird. Vorsichtiges Versetzen mit Pentan liefert einen gelben, kristallinen Niederschlag, der abgefrittet und mit wenig Pentan gewaschen wird. Ausbeute 90%.

Schmp. $161\text{--}162^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

Molmasse: 684 (in CHCl_3)

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{MoNO}_6\text{P}_2$	Ber.:	C 55.95	H 3.79	N 2.10
(665.4)	Gef.:	C 56.02	H 3.41	N 2.09

3d: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']tetracarbonylmolybdän(0)

Die Lösung von 0.16 g (0.53 mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ und 0.26 g (0.53 mmol) 1d in 10 ml Methylenchlorid wird 1 d gerührt, dann etwas eingeengt und mit soviel Hexan versetzt, daß die Lösung gerade noch klar bleibt.

Bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels im N_2 -Strom fallen schließlich feine gelbe Kristalle aus. Ausbeute 90%.

Schmp. $175^{\circ}C$ (Zersetzung)

Molmasse: 732 (in $CHCl_3$)

$C_{34}H_{31}MoNO_6P_2$	Ber.:	C 57.72	H 4.42	N 1.98
(707.5)	Gef.:	C 57.27	H 4.7	N 1.96

3e: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-DL-methionin-methylester-P,P']tetracarbonylmolybdän(0)

Die Lösung von 0.14 g (0.46 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_4$ und 0.24 g (0.46 mmol) 1e in 10 ml Methylenchlorid wird nach 1 d Rühren bei Raumtemp. im Hochvak. vom Lösungsmittel und von Norbornadien befreit. Der Rückstand wird in wenig Ether (1-2 ml) aufgenommen und mit viel Pentan (40 ml) versetzt. Bei $-78^{\circ}C$ fällt ein hellgelber Niederschlag, der in der Kälte abgefrittet werden muß, da er beim Erwärmen gleich wieder in Lösung geht. Die große Löslichkeit ist die Ursache der geringen Ausbeute von nur 40%.

Schmp. $140^{\circ}C$ (Zersetzung)

$C_{34}H_{31}MoNO_6P_2S$	Ber.:	C 55.21	H 4.24	N 1.89
(739.7)	Gef.:	C 55.86	H 4.64	N 1.88

4a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']tetracarbonylwolfram(0)

a) 0.15 g (0.38 mmol) $C_7H_8W(CO)_4$ werden in 10 ml Methylenchlorid mit 0.17 g (0.38 mmol) 1a versetzt und 1 d gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von Pentan fällt ein gelber Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 80%.

Analyse: gef. C 53.30 H 3.56 N 2.13

b) 3.52 g (10 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 225 ml (10 mmol) Kohlenmonoxid bestrahlt (45 min). Nach Zugabe von 4.57 g (10 mmol) 1a werden innerhalb 1 h bei der Bestrahlung weitere 10 mmol CO freigesetzt. Die THF-Lösung wurde in einer Fritte durch eine 2 cm starke Al_2O_3 (neutral)-Schicht filtriert. Das hellgelbe Filtrat wird im Hochvak. bis zur Trockne eingengt und in einem 5:1-Hexan-Methanol-Gemisch wieder gelöst. Beim langsamen Einengen im Vakuum fallen allmählich hellgelbe Kristalle aus, die mit Hexan gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden. Ausbeute 73%.

Schmp. 165°C (Zersetzung)

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{P}_2\text{W}$	Ber.:	C 49.42	H 3.35	N 1.86
(753.4)	Gef.:	C 49.90	H 3.69	N 1.99

Molmasse: 752 (in CHCl_3)

4b: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-alanin-methylester-P,P']tetracarbonylwolfram(0)

0.35 g (1 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 80 ml THF bis zur Abspaltung von 22.5 ml (1 mmol) CO bestrahlt (45 min). Nach Zugabe von 0.47 g (1 mmol) 1b wird die Bestrahlung fortgeführt. Nach 30 min sind weitere 22.5 ml Kohlenmonoxid freigesetzt. Das THF wird abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen, mit viel Pentan überschichtet und 1 d auf -40°C abgekühlt. Es fällt ein öliger Niederschlag aus, der nach 2 d Rühren durchkristallisiert und als bräunlich gelbes Pulver isoliert werden kann. Ausbeute 80%.

Schmp. $130-132^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{P}_2\text{W}$	Ber.:	C 50.09	H 3.55	N 1.83
(767.4)	Gef.:	C 49.77	H 3.60	N 1.84

6a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P]pentacarbonyl-
wolfram(0)

0.35 g (1 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 90 ml THF bis zur Abspaltung von 22.5 ml (1 mmol) Kohlenmonoxid bestrahlt (30 min). Zu dieser gelben Lösung werden 0.46 g (1 mmol) 1a gegeben und einige Stunden gerührt. Das THF wird im Hochvak. bei Raumtemp. abgezogen, der Rückstand in etwas Methylenchlorid aufgenommen und bis zur einsetzenden Trübung mit Hexan versetzt. Beim Einengen der Lösung im Vakuum fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 80%.

Schmp. 135°C (Zersetzung)

Molmasse: 744 (in CHCl_3)

$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{NO}_7\text{P}_2\text{W}$	Ber.: C 49.19 H 3.22 N 1.79
(781.4)	Gef.: C 49.25 H 3.09 N 1.76

7a: μ -[N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P]-decacarbonyl-
diwolfram(0)

0.7 g (2 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 90 ml THF bis zur Freisetzung von 45 ml (2 mmol) Kohlenmonoxid bestrahlt (30 min). Zu dieser Lösung werden 0.46 g (1 mmol) 1a gegeben. Nach mehrstündigem Rühren wird die Lösung bei Raumtemp. im Hochvak. bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit 50 ml Methanol versetzt, in dem sich ein Teil löst, der schwerlösliche Rest dagegen kristallin anfällt. Das feinkristalline gelbe Pulver wird abgefrittet, mehrmals mit wenig Methanol gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausbeute 45%.

Schmp. 160°C (Zersetzung)

Molmasse: 930 (in CHCl_3)

$\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{NO}_{12}\text{P}_2\text{W}^x$	Ber.: C 40.21 H 2.28 N 1.27
(1105.3)	Gef.: C 41.92 H 3.06 N 1.49

*Die Analysenwerte und die niedrige Molmasse erklären sich aus einem ca. 30% Anteil von 6a, was sich auch im IR- und NMR-Spektrum bestätigt.

8a: μ -[N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']-bis {[N,N-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']tricarboxylmolybdän(O)}

Die rote Lösung von 0.17 g (0.6 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_3$ und 0.41 g (0.9 mmol) 1a in 10 ml Methylenchlorid wird 4 d bei Raumtemp. gerührt, wobei eine Farbänderung nach Gelbbraun erfolgt. Nach Filtrieren durch eine ca. 2 cm starke Al_2O_3 (neutral)-Schicht mit Methylenchlorid als Laufmittel verbleibt eine rötlich gelbe Lösung (dunkelbrauner Rest wird adsorbiert). Einengen und langsames Versetzen mit Pentan liefert einen hellgelben Niederschlag, der abgefrittet, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 60%.

Schmp. $160^{\circ}C$ (Zersetzung)

Molmasse: 1760 (in Aceton)

$C_{87}H_{75}Mo_2N_3O_{12}P_6$	Ber.: C 60.32 H 4.36 N 2.43
(1732.3)	Gef.: C 60.43 H 4.50 N 2.46

9a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']bromotricarboxylmangan(I)

Die Lösung von 0.27 g (1 mmol) $Mn(CO)_5Br$ und 0.46 g (1 mmol) 1a in 10 ml Toluol wird unter Rühren auf $90^{\circ}C$ erhitzt, wobei heftige Gasentwicklung eintritt. Es wird noch 1 d bei Raumtemp. gerührt, dann wird die Lösung eingeengt und langsam mit Pentan versetzt. Es fallen gelbe Kristalle aus, die abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 80%.

Schmp. $178^{\circ}C$ (Zersetzung)

$C_{30}H_{25}BrMnNO_5P_2$	Ber.: C 53.3 H 3.73 N 2.07
(676.3)	Gef.: C 53.8 H 3.63 N 2.16

10a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']dichloropalladium(II)

a) 0.26 g (0.68 mmol) $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PhCN})_2$ und 0.35 g (0.77 mmol) 1a werden zusammen in 20 ml Aceton 2 h rückflußgekocht. Nach Abkühlung der Lösung wird der ausgefallene blaßgelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 81%.

Schmp. 265-267°C (Zersetzung)

Molmasse: 730 (in CHCl_3)

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$	Ber.: C 51.09 H 3.97 N 2.22
(634)	Gef.: C 50.78 H 4.02 N 2.18

b) Zur Lösung von 0.48 g (0.78 mmol) $\text{cis}-(\text{Ph}_2\text{PCl})_2\text{PdCl}_2$ in 20 ml alkoholfreiem Chloroform wird die Lösung von 0.98 g (0.78 mmol) Glycinmethylester-hydrochlorid und 0.32 ml (2.3 mmol) Triethylamin in 10 ml Chloroform gegeben. Die Lösung wird 1 d bei Raumtemp. gerührt, dann bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Ethanol und Ether ausgewaschen. Zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Ether ergibt blaßgelbe Kristalle. Ausbeute 30%.

Analyse: gef. C 50.67 H 4.09 N 2.12

10d: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']dichloropalladium(II)

0.19 g (0.5 mmol) $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PhCN})_2$ und 0.26 g (0.5 mmol) 1d werden in 20 ml Aceton 2 h unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird filtriert, der gelbliche Rückstand mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 59%.

Schmp. 220°C (Zersetzung); Molmasse: 849 (in CHCl_3)

$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$	Ber.: C 53.24 H 4.62 N 2.07
(678)	Gef.: C 53.01 H 4.76 N 2.12

11a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']dichloro-
platin(II)

a) 0.24 g (0.5 mmol) $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PhCN})_2$ werden in 20 ml Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 0.23 g (0.5 mmol) 1a wird die Mischung 1 d bei Raumtemp. gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert, mit Benzol und Ether gewaschen. Umkristallisieren aus Chloroform/Ether ergibt feine farblose Kristalle. Ausbeute 75%.

Schmp. 290-292°C (Zersetzung)

Molmasse: 769 (in CHCl_3)

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pt}$	Ber.: C 44.81	H 3.48	N 1.94
(723.6)	Gef.: C 44.73	H 3.27	N 2.10

b) Zur Lösung von 0.62 g (0.88 mmol) $\text{cis}-(\text{Ph}_2\text{PCl})_2\text{PtCl}_2$ in 40 ml alkoholfreiem Chloroform werden nacheinander 1.1 g (0.88 mmol) Glycin-methylester-hydrochlorid und 0.37 ml (2.64 mmol) Triethylamin gegeben. Nach 1 d Rühren wird die Lösung bis zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Ethanol gerührt. Das unlösliche farblose Pulver wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 16%.

Analyse: gef. C 45.35 H 3.56 N 2.36

11d: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']dichloro-
platin(II)

Zu 0.47 g (1 mmol) $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PhCN})_2$ in 20 ml Chloroform wird eine Lösung von 0.5 g (1 mmol) 1d in 10 ml Chloroform gegeben und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Ether fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Chloroform/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute 72%. Schmp. 308-310°C (Zersetzung)

$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pt}$	Ber.: C 47.07	H 4.08	N 1.83
(765.6)	Gef.: C 46.9	H 4.08	N 1.65

12a: trans-Bis[N-(diphenylphosphino)glycin-methylester-P]dichloro-
palladium(II)

Zur Lösung von 0.38 g (0.62 mmol) $\text{cis}-(\text{Ph}_2\text{PCl})_2\text{PdCl}_2$ in 15 ml alkoholfreiem Chloroform werden 0.16 g (1.27 mmol) Glycinmethylesterhydrochlorid und 0.4 ml (2.9 mmol) Triethylamin gegeben. Nach eintägigem Rühren wird bis zur Trockne eingeengt. Auf Zugabe von Ethanol erhält man zunächst eine klare Lösung, aus der nach einigen Minuten ein gelber Niederschlag ausfällt. Umkristallisieren aus Chloroform/Ether ergibt gelbe Kristalle. Ausbeute 27%.

Schmp. 188°C (Zersetzung)

Molmasse: 704 (in CHCl_3)

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$	Ber.: C 49.78	H 4.46	N 3.87
(723.9)	Gef.: C 49.54	H 4.45	N 3.87

13a: Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']rhodium(I)-
tetraphenylborat

Zur Suspension von 0.25 g (0.5 mmol) $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ in 30 ml warmem Methanol werden unter Rühren 0.9 g (2 mmol) 1a gegeben. Es resultiert eine klare orangefarbene Lösung, zu der langsam 0.5 g (1.5 mmol) NaBPh_4 (gelöst in 10 ml Methanol) getropft werden. Der angefallene gelbe Niederschlag wird noch 5 min gerührt, dann abfiltriert, mit Methanol, Benzol und Ether gewaschen und aus Chloroform/Ether umkristallisiert. Ausbeute 67%.

Schmp. 206-209°C (Zersetzung)

Molmasse: 1625 (in CHCl_3)

$\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{BN}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Rh}$	Ber.: C 70.07	H 5.28	N 2.09
(1337)	Gef.: C 70.38	H 5.56	N 2.14

13d: Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']rhodium(I)-
tetraphenylborat

0.12 g (0.25 mmol) $[(COD)RhCl]_2$ und 0.5 g (1 mmol) 1d werden in 50 ml warmem Methanol solange gerührt, bis die Lösung klar ist. Nach langsamer Zugabe von 0.2 g (0.6 mmol) $NaBPh_4$ in 7 ml Methanol fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit geringen Mengen Methanol und Ether gewaschen wird. Umkristallisieren aus Chloroform/Ether liefert gelbe Kristalle. Ausbeute 57%.

Schmp. 203-204°C (Zersetzung)

$C_{84}H_{82}BN_2O_4P_4Rh$	Ber.:	C 70.99	H 5.82	N 1.97
(1421.1)	Gef.:	C 70.75	H 6.06	N 2.02

14d: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']carbonyl-
chlororhodium(I)

Zur Lösung von 0.195 g (0.5 mmol) $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in 5 ml Benzol wird die Suspension von 0.53 g (1.06 mmol) 1d in 10 ml Benzol gegeben. Unter Gasentwicklung bildet sich innerhalb weniger min ein gelber Niederschlag. Die Lösung wird noch 1 d gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit Benzol und Ether gewaschen und getrocknet. Die Verbindung ist luftempfindlich. Ausbeute 60%.

Schmp. 242-244°C (im Vakuum)

Molmasse: 624 (in $CHCl_3$)

$C_{31}H_{31}ClNO_3P_2Rh$	Ber.:	C 56.0	H 4.70	N 2.11
(665)	Gef.:	C 56.2	H 5.0	N 2.16

15b: Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-alanin-methylester-P,P']rhodium(I)-dicarbonyldichlororhodat(I)

Zur benzolischen Lösung (10 ml) von 0.195 g (0.5 mmol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ werden 0.47 g (1 mmol) 1b in 10 ml Benzol gegeben. Der sich bildende gelbe Niederschlag wird nach 1 d Rühren abfiltriert, mit Benzol und Ether gewaschen und getrocknet. Umkristallisieren aus Chloroform/Ether ergibt gelbe Kristalle. Ausbeute 47%.

Schmp. 204°C (Zersetzung)

$\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_4\text{Rh}_2$	Ber.: C 54.60 H 4.27 N 2.20
(1275.7)	Gef.: C 54.60 H 4.36 N 2.32

16a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']dicarbonyl-(η -cyclopentadienyl)-molybdän(II)-chlorid

0.14 g (0.5 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ werden mit 0.23 g (0.5 mmol) 1a in 30 ml Toluol bei 70°C 1 d gerührt. Der sich bildende gelbe Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgefrittet, mit Toluol und Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 95%.

Schmp. 175°C (Zersetzung)

Molmasse: 820 (in CHCl_3)

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{ClMoNO}_4\text{P}_2$	Ber.: C 57.52 H 4.26 N 1.97
(709.96)	Gef.: C 57.73 H 4.5 N 1.99

16b: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-alanin-methylester-P,P']dicarbonyl-(η -cyclopentadienyl)-molybdän(II)-chlorid

Darstellung analog 16a. Ausbeute 90%.

$\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{ClMoNO}_4\text{P}_2$	Ber.: C 58.07 H 4.46 N 1.94
(723.99)	Gef.: C 56.96 H 4.33 N 1.89

16c: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-phenylalanin-methylester-P,P']dicarbonyl-(η -cyclopentadienyl)-molybdän(II)-chlorid

0.28 g (1 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ und 0.547 g (1 mmol) 1c werden vermengt und in 30 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Bereits beim Erwärmen beginnt die Lösung zu gasen ($CO^\dagger$). Es bildet sich sehr rasch ein gelber Niederschlag. Die anfangs rote Lösung wird allmählich blaßgelb. Nach 1 h wird der gelbe Niederschlag abgefrittet, je zweimal mit 20 ml Toluol und 20 ml Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Die Verbindung ist lichtempfindlich. Ausbeute 95%.

Schmp. $176^\circ C$ (Zersetzung)

$C_{41}H_{36}ClMoNO_4P_2$	Ber.:	C 61.55	H 4.54	N 1.75
(800.09)	Gef.:	C 60.76	H 4.61	N 1.84

16d: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']dicarbonyl-(η -cyclopentadienyl)-molybdän(II)-chlorid

0.14 g (0.5 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ und 0.25 g (0.5 mmol) 1d werden in 30 ml Toluol gelöst und über Nacht bei $80^\circ C$ gerührt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Abkühlen abgefrittet, mit etwas Toluol gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 95%.

Schmp. $189-190^\circ C$ (Zersetzung)

Molmasse: 716 (in $CHCl_3$)

$C_{37}H_{36}ClMoNO_4P_2$	Ber.:	C 59.09	H 4.82	N 1.86
(752.04)	Gef.:	C 57.97	H 5.02	N 1.87

17a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']carbonylchloro-(η -cyclopentadienyl)-molybdän(II)

0.28 g (1 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ und 0.46 g (1 mmol) 1a werden in 50 ml Toluol 1 d rückflußgekocht. Die nun dunkelrote und klare Lösung

wird auf ca. 10 ml eingeeengt, wobei ziegelrote Kristalle ausfallen, die abgefrittet, mit Toluol und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 58%.

Schmp. 230°C (Zersetzung)

Molmasse: 687 (in CHCl_3)

$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{ClMoNO}_3\text{P}_2$	Ber.: C 58.11 H 4.43 N 2.05
(682.0)	Gef.: C 58.21 H 4.45 N 2.13

17b: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-alanin-methylester-P,P']carbonylchloro-(η -cyclopentadienyl)-molybdän(II)

0.28 g (1 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und 0.471 g (1 mmol) 1b werden vermengt und über Nacht in 30 ml Toluol rückflußgekocht. Bereits beim Erwärmen beginnt die Lösung zu gasen ($\text{CO}^\dagger$). Die zunächst rote Lösung wird allmählich blaßgelb; dabei fällt gelber Niederschlag (16b) aus. Bei weiterem Sieden wird das Toluol wieder rot, der gelbe Niederschlag löst sich auf und es bildet sich nach einigen Stunden eine klare dunkelrote Lösung, die auf ca. 5 ml eingeeengt wird. Nach Zugabe von Pentan fällt roter Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 90%.

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{ClMoNO}_3\text{P}_2$	Ber.: C 58.68 H 4.64 N 2.01
(695.98)	Gef.: C 57.74 H 5.01 N 2.55

17c: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-phenylalanin-methylester-P,P']carbonylchloro-(η -cyclopentadienyl)-molybdän(II)

Darstellung analog 17b; Ausbeute 90%.

Schmp. 164°C (Zersetzung)

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{ClMoNO}_3\text{P}_2$	Ber.: C 62.23 H 4.7 N 1.81
(772.08)	Gef.: C 63.12 H 5.15 N 1.99

17d: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']carbonyl-
chloro-(π -cyclopentadienyl)-molybdän(II)

a) 0.28 g (1 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ werden mit 0.5 g (1 mmol) 1d in 30 ml Toluol gelöst. Die zunächst klare Lösung beginnt beim Erwärmen allmählich zu gasen ($CO^\dagger$) und es fällt innerhalb von 15-20 min ein brauner Niederschlag aus, der sich dann bei Siedetemperatur in wenigen Minuten in einen gelben Niederschlag (16d) umwandelt. Bei weiterem Sieden wird über mehrere Stunden hinweg noch 1 mmol Kohlenmonoxid abgespalten. Der gelbe Niederschlag löst sich auf und es bildet sich eine dunkelrote Lösung, die nach dem Abkühlen langsam auf ca. 10 ml eingeeengt wird. Es fallen hellrote Kristalle (17d_{R,L}) aus, die abgefrittet, mit wenig Toluol und viel Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden. Ausbeute 45%.

Schmp. 156-160°C (Zersetzung)

Molmasse: 706 (in $CHCl_3$)

$C_{36}H_{36}ClMoNO_3P_2$	Ber.:	C 59.72	H 5.01	N 1.94
(724.02)	Gef.:	C 59.83	H 5.54	N 1.88

Das vor dem Waschvorgang der hellroten Kristalle (17d_{R,L}) abgetrennte Filtrat wird weiter eingeeengt und mit viel Pentan versetzt. Es bildet ein orangefarbener Niederschlag (17d_{S,L}), der abgefrittet, mit viel Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 40%.

Schmp. 142-145°C (Zersetzung)

Analyse: gef. C 58.67 H 5.82 N 2.08

b) 0.28 g (1 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ werden mit 0.5 g (1 mmol) 1d in 120 ml Benzol gelöst und 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Dabei werden 45 cm^3 (2 mmol) CO abgespalten. Die Lösung wird auf ca. 10 ml einge-

engt und mit 150 ml Pentan versetzt. Der sich bildende rotbraune Niederschlag wird abgefrittet, mit Pentan gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und IR- und NMR-spektroskopisch untersucht.

19a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']dicarbonyl-
(π -cyclopentadienyl)-wolfram(II)-chlorid

0.37 g (1 mmol) $(C_5H_5)W(CO)_3Cl$ werden zusammen mit 0.45 g (1 mmol) 1a in 50 ml Toluol gelöst und mehrere Stunden (über Nacht) rückflußgekoht. Es bildet sich gelber kristalliner Niederschlag, der abgefrittet, mit etwas Toluol gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird.

Ausbeute 80%.

Schmp. 211°C (Zersetzung)

$C_{34}H_{30}ClNO_4P_2W$	Ber.: C 51.18	H 3.79	N 1.76
(797.87)	Gef.: C 51.79	H 4.26	N 1.73

19d: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']dicarbonyl-
(π -cyclopentadienyl)-wolfram(II)-chlorid

Darstellung analog 19a; Ausbeute 80%.

Schmp. 191-193°C (Zersetzung)

Molmasse: 853 (in $CHCl_3$)

$C_{37}H_{36}ClNO_4P_2W$	Ber.: C 52.90	H 4.32	N 1.67
(839.95)	Gef.: C 50.07	H 4.62	N 2.02

20a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']carbonylchloro-
(π -cyclopentadienyl)-wolfram(II)

0.37 g (1 mmol) $(C_5H_5)W(CO)_3Cl$ und 0.45 g (1 mmol) werden in 120 ml THF gelöst. Die klare rote Lösung wird 8 h bestrahlt und es werden 2 mmol CO freigesetzt. Die jetzt dunkelbraune Lösung wird auf ca. 20 ml

eingengt. Nach Zugabe von Ether und Pentan fällt ein brauner Niederschlag aus, der mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 70%.

Schmp. 202-204°C (Zersetzung)

$C_{33}H_{30}ClNO_3P_2W$	Ber.:	C 51.46	H 3.93	N 1.82
(769.86)	Gef.:	C 45.2	H 4.19	N 1.73

20d: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']carbonylchloro-(π -cyclopentadienyl)-wolfram(II)

UV-Bestrahlung wie bei 20a; die nach der Bestrahlung dunkelbraune Lösung wird bis zur Trockne eingengt, das verbleibende Öl in wenig Methylenchlorid aufgenommen. Nach Zugabe von Pentan fällt ein brauner Niederschlag aus, der abgefrittet mit Pentan gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute 50%.

Schmp. 196-198°C (Zersetzung)

$C_{36}H_{36}ClNO_3P_2W$	Ber.:	C 53.25	H 4.47	N 1.73
(811.94)	Gef.:	C 51.26	H 4.03	N 1.72

21a: [N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']dicarbonyl-(π -cyclopentadienyl)-wolfram(II)-hexafluorophosphat

0.37 g (1 mmol) $(C_5H_5)W(CO)_3Cl$ werden mit 0.45 g (1 mmol) 1a in 50 ml Ethanol gelöst und 1 d rückflußgekocht. Es erfolgt eine Farbänderung von rot nach gelb. Zur hellgelben Lösung werden 0.18 g (1 mmol) KPF_6 in 20 ml Methanol langsam zugetropft. Nach wenigen Minuten trübt sich die Lösung und es fällt ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der mit etwas Ethanol gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute 90%.

Schmp. 282-284°C (Zersetzung)

$C_{34}H_{30}F_6NO_4P_3W$	Ber.:	C 44.98	H 3.47	N 1.54
(907.38)	Gef.:	C 43.34	H 3.33	N 1.55

21d: [N,N-Bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']dicarbonyl-
(η -cyclopentadienyl)-wolfram(II)-hexafluorophosphat

Darstellung analog 21a; Ausbeute 90%.

Schmp. 272-274°C (Zersetzung)

$C_{37}H_{36}F_6NO_4P_3W$	Ber.:	C 46.8	H 3.82	N 1.48
(949.47)	Gef.:	C 45.47	H 4.04	N 1.95

IV. Katalytische Versuche mit 14d

- a) 5 ml 1-Hexen werden mit 0.01 g 14d 19 h bei Raumtemp. unter 36 at Wasserstoffdruck gerührt. Ausbeute an Hexan ca. 90%.
- b) 5 ml Cyclohexen werden mit 0.01 g 14d im Autoklaven bei 40 at Wasserstoff- und 30 at Kohlenmonoxidpartialdruck 19 h bei 80°C gerührt, wobei Cyclohexylaldehyd in 80% Ausbeute entsteht.
- c) 6.5 ml α -Methylstyrol werden mit 0.01 g 14d im Autoklaven bei einem Wasserstoff- und Kohlenmonoxidpartialdruck von 40 at und 30 at bei 80°C 18 h gerührt. Als Hydroformylierungsprodukt wird nur 3-Phenylbutanal gefunden. Ausbeute 60%.

V. Reaktionen am freien und koordinierten 1a

1. Spaltung der P-N-Bindung

- a) In Benzol: Durch eine Lösung von 0.4 g (0.88 mmol) 1a in 10 ml Benzol wird 5 min Chlorwasserstoff geleitet, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach Zugabe von Ether wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Der Niederschlag wird als

Glycinmethylester-hydrochlorid identifiziert. Ausbeute 100%.

Schmp. 173-174.5°C (Lit. 175°C)

b) In Methanol: Durch die Suspension von 0.15 g (0.33 mmol) 1a in 30 ml Methanol wird Chlorwasserstoff geleitet, wobei sich die Lösung erwärmt und klar wird. Man rührt bei Raumtemp. noch 30 min und entfernt das Lösungsmittel. Der verbleibende ölige Rückstand wird in 2 ml Methanol aufgenommen. Auf Zugabe von Ether fällt das farblose Glycinmethylester-hydrochlorid aus. Ausbeute 100%.

2. Alkylierung am Methylenkohlenstoff

Zu 0.112 g (1 mmol) frisch sublimiertem Kalium-tert.-butylat in 5 ml trockenem THF tropft man bei -70°C 0.457 g (1 mmol) 1a in 2 ml THF, rührt noch 10 min und tropft dann 0.12 ml (1 mmol) Benzylbromid zu. Nach 15 min läßt man die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemp. kommen, zieht das Solvens im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in 10 ml Ether und 6 ml Wasser auf. Nach kräftigem Schütteln wird die organische Phase im Hochvak. bis zur Trockne eingeeengt (Wasser muß unbedingt entfernt sein). Das gelbliche Rohprodukt wird in Ether/Ethanol gelöst, dann wieder etwas eingeeengt. Beim langsamen Versetzen mit Pentan bildet sich ein farbloser Niederschlag, der IR- und NMR-spektroskopisch als N,N-Bis(diphenylphosphino)-DL-phenylalanin-methylester identifiziert wurde. Ausbeute 60%.

Analyse: gef. C 73.7 H 5.47 N 2.69; Schmp. 153-154°C.

3. Reduktion des Esters zum Alkohol

Zur Lösung von 0.75 g (1 mmol) 4a in 100 ml Ether werden 2.5 ml (2.5mmol) etherische Lithiumaluminiumhydrid-Lösung getropft. Die Lösung trübt sich

augenblicklich und es fällt ein dicker Niederschlag aus. Nach 2 h Rühren wird mit 1 ml (40 mmol) Wasser hydrolysiert. Es wird über Nacht gerührt, wobei sich ein körniger Niederschlag bildet, der abgefrittet wird. Die etherische Lösung wird auf ca. 10 ml eingeengt und soweit abgekühlt, daß das noch vorhandene Wasser ausfriert. Auf diese Weise führt das Dekantieren zu einer sehr einfachen Trennung.

Beim weiteren Einengen der etherischen Lösung fällt ein körniger hellgelber Niederschlag aus; durch Zugabe von Pentan wird das Produkt vollständig gefällt, abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 70%.

Schmp. 220-222°C (Zersetzung)

MS: $[(CO)_n W(PPh_2)_2 NCH_2CH_2OH]^+$; $[(CO)_n W(PPh_2)_2 NCHCH_2]^+$; (n=4,3,2,1,0)
 $[W(PPh_2)_2 N]^+$

$C_{30}H_{25}NO_5P_2W$	Ber.:	C 49.68	H 3.47	N 1.93
(725.34)	Gef.:	C 50.42	H 4.14	N 1.94

Im Text verwendete Abkürzungen

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Abk.	Abkürzung
at	Atmosphäre
Ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CD	Circular Dichroismus
chem.	chemische
cm	Centimeter
COD	Cyclooctadien
cp	h^5 -Cyclopentadienyl
d	Tag(e)
d (NMR)	Dublett
d.h.	das heißt
diphos	Diphenylphosphinoethan
D-, L-	Bezeichnung der Konfiguration eines optisch aktiven Kohlenstoffatoms
DNA	Desoxyribonucleinsäure
dpm	Diphenylphosphinomethan
E	Energie
Et	Ethyl
et al.	und andere
fac	facies
g	Gramm
Gef.	gefunden
h	Stunde(n)

Hal	Halogen
Hochvak.	Hochvakuum
Hz	Hertz
int.	intern
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
M	Metall
m	Multiplett
Me	Methyl
mer	meridionalis
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R	organischer Rest
Raumtemp.	Raumtemperatur
Ref.	Referenz
Rk	Reaktionskoordinate
(R) (S)	Bezeichnung der absoluten Konfiguration eines Atoms
sh	Schulter
S.	Seite
s	Singulett

Schmp.	Schmelzpunkt
Std.	Stunde(n)
T	Temperatur
t	Triplett
Tab.	Tabelle
tert.	tertiär
theor.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
ÜZ	Übergangszustand
Verb.	Verbindung
vergl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
z T.	zum Teil

An dieser Stelle möchte ich meinen Kollegen, besonders Herrn Dr.P.W. Lednor, für gute Zusammenarbeit danken.

Frau G.Hanatschek danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn P.Mayer und Herrn Dr.B.Wrackmeyer für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren, Frau L.Moser und Herrn K.Schönauer für die Durchführung der Mikroanalysen.

Herrn Dr.W.Bode aus dem M.P.I. für Biochemie, Martinsried, danke ich für die hilfsbereite Überlassung des CD-Gerätes.

Herrn H.Zippel und Herrn cand.rer.nat. H.Trampisch danke ich für die experimentelle Mitarbeit.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) G.L.Eichhorn; (Ed.), Inorganic Biochemistry, Elsevier, Amsterdam 1973
- 2) H.B.Kagan; Pure Appl.Chem. 43,401(1975)
- 3) P.W.Lednor, W.Beck und G.Thiel; Inorg.Chim.Acta 20, L11(1976)
- 4) P.W.Lednor, W.Beck und H.G.Fick; J.Organomet.Chem. 113, C19(1976)
- 5) H.Brunner und J.Doppelberger; Chem.Ber. 111,673(1978)
- 6) G.Ewart, A.P.Lane, J.McKechnie und D.S.Payne; J.Chem.Soc. 1964, 1543
- 7) D.S.Payne und A.P.Walker; J.Chem.Soc. C 1966, 498
- 8) T.R.Johnson und J.F.Nixon; J.Chem.Soc. A 1969, 2518
- 9) H.Vahrenkamp und W.Ehrl; Angew.Chem. 83, 937(1971)
- 10) R.J.Haines und A.L.DuPreez; J.Organomet.Chem. 21, 181(1970)
- 11) R.J.Haines und A.L.DuPreez; Inorg.Chem. 11, 330(1972)
- 12) R.B.King und K.-N.Chen; Inorg.Chim.Acta 23, L19(1977)
- 13) R.B.King, M.G.Newton, J.Gimeno und M.Chang; Inorg.Chim.Acta 23, L35(1977)
- 14) M.G.Newton, R.B.King, M.Chang und J.Gimeno; J.Am.Chem.Soc. 99, 2802(1977)
- 15) W.Seidel und M.Alexiev; Z.anorg.allg.Chem. 438, 68(1978)
- 16) E.E.Nifant'ev, S.M.Markov, A.P.Tuseev und A.F.Vasil'ev; Sintez Prirodn.Soedin., ikh Analogov i Fragmentov, Akad.Nauk SSSR., Otd.Obshch.i.Tekhn.Khim. 1965, 42; Chem.Abstr. 65, 10651(1966)
- 17) H.Brunner und W.Rambold; Angew.Chem. 85, 1118(1973)
- 18) H.Brunner und W.Steger; Z.Naturforsch. 31b, 1493(1976)
- 19) W.B.Jennings; Chem.Rev. 75, 307(1975)
- 20) H.Nöth und L.Meinel; Z.anorg.allg.Chem. 349, 225(1967)
- 21) G.Booth und J.Chatt; J.Chem.Soc. 1965, 3238

- 22) G.R.vanHecke und W.deW.Horrocks; *Inorg.Chem.* 5,1968(1966)
- 23) W.W.Foglemen und H.B.Jonassen; *J.Inorg.Nucl.Chem.* 31,1536(1969)
- 24) C.Ercolani, J.V.Quagliano und L.M.Vallarino; *Inorg.Chim.Acta* 7,
413(1973)
- 25) K.K.Chow und C.A.McAuliffe; *Inorg.Chim.Acta* 10,197(1974)
- 26) K.K.Cheung, T.F.Lai und K.S.Mok; *J.Chem.Soc. A* 1971,1644
- 27) W.L.Steffen und G.L.Palenik; *Inorg.Chem.* 15,2432(1976)
- 28) A.Camus,G.Nardin und L.Randaccio; *Inorg.Chim.Acta* 12,23(1975)
- 29) M.P.Brown, R.J.Puddephatt und M.Rashidi; *Inorg.Chim.Acta* 23,
L27 und L33 (1977)
- 30) R.Colton und C.J.Commons; *Austr.J.Chem.* 28,1673(1975)
- 31) F.A.Cotton; *Inorg.Chem.* 3,702(1964)
- 32) D.S.Payne, J.A.A.Mokuolo und J.C.Speakman; *Chem.Comm.* 1965,599
- 33) J.Chatt und H.R.Watson; *J.Chem.Soc.* 1961,4980
- 34) S.O.Grim, W.L.Briggs, R.C.Barth, C.A.Tolman und J.P.Jesson;
Inorg.Chem. 13,1095(1974)
- 35) R.L.Keiter, K.M.Fasig und L.W.Cary; *Inorg.Chem.* 14,201(1975)
- 36) E.W.Ainscough, A.M.Brodie und S.T.Wong; *J.Chem.Soc. Dalton
Trans.* 1977,915
- 37) S.O.Grim, D.A.Wheatland und W.McFarlane; *J.Am.Chem.Soc.* 89,
5573(1967)
- 38) R.L.Keiter und D.P.Shah; *Inorg.Chem.* 11,191(1972)
- 39) J.A.Connor, J.P.Day, E.M.Jones und G.K.McEwen; *J.Chem.Soc.
Dalton Trans.* 1973,347
- 40) L.K.Atkinson und D.C.Smith; *J.Organomet.Chem.* 33,189(1971)
- 41) R.Colton und M.J.McCormick; *Aust.J.Chem.* 29,1657(1976)
- 42) R.L.Keiter und L.W.Cary; *J.Am.Chem.Soc.* 94,9232(1972)
- 43) R.Colton und J.E.Garrard; *Austr.J.Chem.* 26,529(1973)

- 44) J.R.VanWazer und J.H.Letcher; Topics Phosphorus Chem. 5,169(1967)
- 45) E.W.Abel, M.A.Bennet und G.Wilkinson; J.Chem.Soc. ; 1959,2323
- 46) R.H.B.Mais, P.G.Owston und D.T.Thompson; J.Chem.Soc. A 1967,1735
- 47) R.J.Angelici; Organometal.Chem.Rev. 3,173(1968)
- 48) R.J.Angelici, F.Basolo und A.J.Poë; J.Am.Chem.Soc. 85,2215(1963)
- 49) R.J.Angelici; J.Inorg.Nucl.Chem. 28,2627(1966)
- 50) M.L.Schneider, N.J.Coville und I.S.Butler; Chem.Comm. 1972,799
- 51) C.A.Bear und J.Trotter; J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1973,673
- 52) G.G.Mather, A.Pidcock und G.J.N.Rapsey; J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1973,2095
- 53) S.O.Grim, R.L.Keiter und W.McFarlane; Inorg.Chem. 6,1133(1967)
- 54) B.Rosenberg et al.; Nature 222,385(1969)
- 55) W.Beck, B.Purucker, M.Girnth, H.Schönenberger, H.Seidenberger, G.Ruckdeschel und dort zitierte Literatur; Z.Naturforsch. 31b, 832(1976)
- 56) H.Seidenberger; persönliche Mitteilung
- 57) R.R.Schrock und J.S.Osborn; J.Am.Chem.Soc. 93,2397(1971)
- 58) J.T.Mague und J.P.Mitchener; Inorg.Chem. 8,119(1969)
- 59) A.R.Sanger; J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1975,893
- 60) L.M.Vallarino; Inorg.Chem. 4,161(1965)
- 61) H.Brunner; Chemie in unserer Zeit 11,157(1977)
- 62) U.Nagel; Dissertation 1978,S.89, Univ.München
- 63) K.W.Barnett und D.W.Slocum; J.Organomet.Chem. 44,1(1972)
- 64) E.O.Fischer und E.Moser; J.Organomet.Chem. 2,230(1964)
- 65) E.O.Fischer und E.Moser; J.Organomet.Chem. 5,63(1966)
- 66) P.M.Treichel, K.W.Barnett und K.L.Shubkin; J.Organomet.Chem. 7, 449(1967)

- 67) R.J.Haines, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard; J.Chem.Soc. A 1970, 3019
- 68) H.Brunner und W.A.Herrmann; Chem.Ber. 105, 3600 (1972)
- 69) W.Danzer; Dissertation 1976, Univ.München
- 70) W.Petri; Dissertation 1977, Univ.München
- 71) H.Brix; Dissertation 1977, Univ.München
- 72) H.Brunner; Top.Curr.Chem. 56,67(1975)
- 73) R.S.Cahn, C.Ingold und V.Prelog; Angew.Chem. 78,413(1966)
- 74) S.Chaiwasie und R.H.Fenn; Acta Crystallogr. 24B,525(1968)
- 75) F.C.Wilson und D.P.Shoemaker; J.Chem.Phys. 27,809(1957)
- 76) M.J.Bennet und R.Mason; Proc.Chem.Soc. 1963,273
- 77) M.R.Churchill und J.P.Fennesey; Inorg.Chem. 6,1213(1967)
- 78) J.E.O'Connor und E.R.Corey; J.Am.Chem.Soc. 89,3930(1967)
- 79) M.R.Churchill und J.P.Fennesey; Inorg.Chem. 7,953(1968)
- 80) J.B.Wilford und H.M.Powell; J.Chem.Soc. A 1969,8
- 81) J.K.P.Ariyaratne, A.M.Bjerrum, M.L.H.Green, M.Ishaq, C.K.Prout und M.G.Swanwick; J.Chem.Soc. A 1969,1309
- 82) S.J.LaPlaca, I.Bernal, H.Brunner und W.A.Herrmann; Angew.Chem. 87,379(1975)
- 83) W.Beck, W.Danzer, A.T.Liu und G.Huttner; Angew.Chem. 88,511(1976)
- 84) J.H.Cross und R.H.Fenn; J.Chem.Soc. A 1970,3019
- 85) I.J.Colquhoun und W.McFarlane; J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1977, 1674
- 86) H.Brunner und J.Wachter; Chem.Ber. 110,721(1977)
- 87) T.A.George und C.D.Turnipseed; Inorg.Chem. 12,394(1973)
- 88) A.R.Manning; J.Chem.Soc. A 1967,1984
- 89) R.B.King; Inorg.Chem. 2,936(1963)

- 90) J.W.Faller und A.S.Anderson; J.Am.Chem.Soc. 92,5852(1970)
- 91) R.J.Mawby und G.Wright; J.Organomet.Chem. 21,169(1970)
- 92) M.J.Mays und S.M.Pearson; J.Chem.Soc. A 1968,2291
- 93) P.Kalck und R.Poilblanc; J.Organomet.Chem. 19,115(1969)
- 94) H.Brunner, T.Burgemeister und J.Wachter; Chem.Ber. 108,3349
(1975)
- 95) H.Brunner, W.A.Herrmann und J.Wachter; J.Organomet.Chem. 107,
C11(1976)
- 96) E.Pfeiffer, J.Kuyper und K.Vrieze; J.Organomet.Chem. 105,371
(1976)
- 97) H.Brunner und W.A.Herrmann; Chem.Ber. 106,632(1973)
- 98) R.S.Berry; J.Chem.Phys. 32,933(1960)
- 99) H.Brunner und W.A.Herrmann; J.Organomet.Chem. 63,339(1973)
- 100) J.W.Faller und A.S.Anderson; J.Am.Chem.Soc. 92,5852(1970)
- 101) H.Brunner und J.Wachter; Angew.Chem. 88,342(1976)
- 102) H.Brunner und W.A.Herrmann; J.Organomet.Chem. 74,423(1974)
- 103) H.Brunner und J.Wachter; J.Organomet.Chem. 107,307(1976)
- 104) G.Snatzke; Angew.Chem. 80,15(1968)
- 105) H.Brunner; Angew.Chem. 83,274(1971)
- 106) R.J.Mawby und C.White; Chem.Comm. 1968,312
- 107) C.White und R.J.Mawby; Inorg.Chim.Acta 4,261(1970)
- 108) D.Hoppe; Angew.Chem. 87,450(1975)
- 109) T.-L.Ho und G.A.Olah; Angew.Chem. 88,847(1967)
- 110) M.E.Jung und M.A.Lyster; J.Am.Chem.Soc. 99,968(1977)
- 111) Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Band 15,
Georg Thieme, Stuttgart 1974

- 112) M.A.Bennett, L.Pratt und G.Wilkinson; J.Chem.Soc. 1961,2037;
R.B.King und A.Franzaglia; Inorg.Chem. 5,1837(1966)
- 113) E.W.Abel, M.A.Bennett, R.Burton und G.Wilkinson; J.Chem.Soc.
1958,4559
- 114) J.Chatt und L.M.Venanzi; 1957,4735
- 115) T.S.Piper und G.Wilkinson; J.Inorg.Nucl.Chem. 3,104(1956)

Z U S A M M E N F A S S U N G

Auf dem Wege, Naturstoffe so zu modifizieren, daß sie in der Komplexchemie als Liganden universell verwendbar sind, werden die N,N-Bis-(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylester 1a - e erhalten. Die Umsetzung von Chlordiphenylphosphin mit α -Aminosäuremethylesterhydrochloriden in Gegenwart von Triethylamin liefert die zweizähnigen Aminophosphine in guten Ausbeuten. Das komplexchemische Verhalten der neuen Liganden wird untersucht.

Allgemein lassen sich analysenreine Komplexe durch Substitution von leicht austretenden Liganden (z.B. Kohlenmonoxid, Olefine) oder durch Halogenbrückenspaltung erhalten.

Auf diese Weise sind Carbonylkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram(0), Mangan(I), Molybdän und Wolfram(II) sowie planare Komplexe von Palladium(II), Platin(II) und Rhodium(I) zugänglich.

Je nach Reaktionsbedingungen können die N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäuremethylester sowohl als einzähnige, zweizähnige und als Brückenliganden auftreten.

Den hier untersuchten Aminophosphinen 1a - e kommt ein ähnliches σ -Donor/ π -Akzeptorvermögen wie Diphenylalkylphosphinen zu. Am besten sind sie mit Diphenylphosphinomethan und Diphenylphosphinoethan zu vergleichen.

Bei der Umsetzung der optisch aktiven Aminophosphine 1b - d mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ werden die diastereomeren Metallkomplexe des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{Cl})\text{Mo}(\text{P})_2$ erzeugt, die sich ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch sehr gut voneinander unterscheiden lassen und im Falle von 1d so große Löslichkeitsunterschiede aufweisen, daß sie durch einfache Kristallisation trennbar sind.

Die diastereomeren Metallkomplexe liegen nicht im Verhältnis 1:1 vor. Die durch die Liganden 1b - d verursachte optische Induktion bezieht sich auf die thermodynamische Stabilität der einzelnen Diastereomeren. Löst man die getrennten diastereomeren Komponenten, so stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den isomeren Formen R,L und S,L durch intramolekulare Umlagerung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Wochen wieder ein.

Auf Grund ihrer Eigenschaften scheinen die Liganden 1b - d als optisch aktive Hilfsstoffe einsetzbar.

Die Umsetzung von 1a mit Kalium-tert.-butylat und Alkylierung mit Benzylbromid führt zum Derivat des Phenylalanins. Damit eröffnet ein neuer allgemeiner Weg zum Aufbau höherer α -Aminosäuren aus 1a unter Verwendung der Diphenylphosphinreste als Aminoschutzgruppe, die sich mit HCl leicht abspalten läßt.

Die Einwirkung etherischer LiAlH_4 -Lösung auf koordiniertes 1a führt zur Reduktion des Esters zum Alkohol. Bei freiem 1a wird dagegen auch die P-N-Bindung angegriffen.

Eine Hydrolyse des Esters ohne gleichzeitige Öffnung der P-N-Bindung konnte nicht durchgeführt werden.

Lebenslauf

Hans Georg Fick, geb. 30.6.1946

Geburtsort Landshut

Eltern Johann Fick

Martha Fick, geb. Weikelstorfer

31.12.1974 Verheiratet mit Maria E. Fick, geb. Lehner

Ausbildung 1953-1957 Volksschule St.Martin/Landshut

1957-1966 Hans-Leinberger-Gymnasium/Landshut

1966-1968 Bundesgrenzschutz

Mai 1968 Beginn des Studiums der Chemie
an der Universität München

14.5.1970 Diplomchemikervorprüfung

18.10.1973 Diplomchemikerhauptprüfung

1.10.1974 Abschluß der Diplomarbeit bei
Prof. Dr. W. Beck

Ab Nov.1974 Anfertigung der Doktorarbeit am
Institut für Anorganische Chemie
der Universität München bei
Prof. Dr. W. Beck

Ab Nov.1978 Research Fellow an der Australian
National University, Canberra, bei
Dr. M. A. Bennett

